

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-092208

(43)Date of publication of application : 28.03.2003

(51)Int.Cl.

H01F 1/08
 B22F 1/00
 C22C 38/00
 C22C 38/14
 H01F 1/053
 H01F 1/06
 H01F 41/02

(21)Application number : 2001-283816

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO.
LTD

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : NISHIUCHI TAKESHI
KANEKIYO HIROKAZU
HIROZAWA SATORU**(54) RARE-EARTH BASED BONDED MAGNET****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rare-earth based bonded magnet having superior magnetic characteristics and superior required characteristics, such as corrosion resistance.

SOLUTION: The rare-earth based bonded magnet has a magnet compact containing rare-earth alloy powder and a binder and has a resin coating provided on the surface of the magnet compact. The rare-earth alloy powder has a composition represented by the composition formula $(Fe_{1-m}Tm)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (where T represents one or more kinds of elements selected from among groups comprising CO and Ni, and Q represents one or more kinds of elements selected from groups comprising B and C which necessarily includes B; further, R represents one or more kinds of rare-earth elements which substantially do not include La and Ce; and moreover, M represents metallic elements selected from among groups comprising Ti, Zr, and Hf.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copy (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-92208

(P2003-92208A)

(43)公開日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 01 F 1/08		H 01 F 1/08	A 4 K 01 8
B 22 F 1/00		B 22 F 1/00	Y 5 E 04 0
C 22 C 38/00	303	C 22 C 38/00	303 D 5 E 06 2
	38/14	38/14	
H 01 F 1/053		H 01 F 41/02	G

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全23頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-283816(P2001-283816)

(71)出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(22)出願日 平成13年9月18日(2001.9.18)

(72)発明者 西内 武司

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 金清 裕和

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 希土類系ボンド磁石

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 優れた磁気特性を有し、且つ、耐食性などの要求特性に優れた希土類系ボンド磁石を提供する。

【解決手段】 希土類合金粉末と結合剤とを含む磁石成形体と、前記磁石成形体の表面に設けられた樹脂被膜を有する希土類系ボンド磁石であって、前記希土類合金粉末は、組成式 $(Fe_{1-m}Tm)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (TはC_oおよびN_iからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBをかならず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類合金粉末と結合剤とを含む磁石成形体と、前記磁石成形体の表面に設けられた樹脂被膜を有する希土類系ボンド磁石であって、

前記希土類合金粉末は、組成式 ($Fe_{1-a}Ti$)

$100-x-y-z Q_x Ry M_z$ (TはC_oおよびN_iからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBをかならず含む少なくとも1種の元素、RはL_aおよびC_eを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはT_i、Z_r、およびH_fからなる群から選択された金属元素であって、T_iを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$) で現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均結晶粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を有するT_i含有粉末を含み、

前記T_i含有粉末は、アスペクト比が0.3以上1.0以下範囲内にある粉末粒子を、前記希土類合金粉末の全体の質量に対して70質量%以上含む、希土類系ボンド磁石。

【請求項2】 前記T_i含有粉末は、粒径が $53\mu m$ 以下の粉末粒子を、前記希土類合金粉末の全体の質量に対して10質量%以上含む、請求項1に記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項3】 前記T_i含有粉末は $60\mu m$ 以上 $300\mu m$ 以下の平均厚さの急冷合金を粉碎することによって得られたものであること請求項1または2に記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項4】 前記T_i含有粉末はストリップキャスト法を用いて作製された急冷合金を粉碎することによって得られたものである請求項1から3のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項5】 前記磁石成形体は、圧縮成形法を用いて形成されたものである、請求項1から4のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項6】 前記樹脂被膜の膜厚は $5\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下である請求項1から5のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項7】 前記樹脂被膜が有機溶剤で希釈された塗料を用いて形成されたことを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項8】 前記樹脂被膜は電着塗装によって形成されたものである請求項1から6のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項9】 リング形状を有する請求項1から8のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載のボ

ンド磁石を備えるモータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、希土類磁石粉末を用いた希土類系ボンド磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、ボンド磁石は、各種モータ、アクチュエータ、スピーカ、メータ、フォーカスコンバージェンスリング等の電気機器に用いられている。ボンド磁石とは、磁石用合金粉末(磁石粉末)と結合剤(樹脂や低融点金属)を混合し、成形固化することによって製造された磁石である。

【0003】 従来、ボンド磁石用の磁石粉末として、Magnequench International社(以下、「MQI社」と略する。)から販売されているFe-R-B系磁石粉末、いわゆるMQ粉が広く用いられている。MQ粉は、一般に、 $Fe_{100-a-b}Ba_{a}R_b$ (Feは鉄、Bは硼素、Rは、Pr、Nd、Dy、およびTbからなる群から選択された少なくとも1種の希土類元素)の組成式で表され、この組成式中のaおよびbが、1原子% $\leq a \leq 6$ 原子%、および10原子% $\leq b \leq 25$ 原子%の関係を満足しており、Rの含有率bが高い希土類合金粉末である。

【0004】 MQ粉に代表される従来のボンド磁石用の合金粉末は、溶融した原料合金(すなわち「合金浴湯」)を急冷凝固させることによって作製される。この液体急冷法(メルトクエンチング(melt-quenching)法)として、単ロール法(典型的にはメルトスピニング(melt-spinning)法)が用いられることが多い。単ロール法は、合金浴湯を回転する冷却ロールに接触させることによって冷却し凝固させる方法である。この方法による場合、急冷合金の形状は冷却ロールの表面周速度方向に沿って薄帯(リボン)状に伸びたものとなる。このようにして作製した急冷合金薄帯は、熱処理された後、例えば平均粒径が $300\mu m$ 以下(典型的には約 $150\mu m$)になるように粉碎され、永久磁石用の希土類合金粉末となる。以下では、液体急冷法で作製された上述の希土類合金粉末を単に「従来の急冷磁石粉末」と称することとし、後述のナノコンポジット磁石粉末を含まないものとする。

【0005】 従来の急冷磁石粉末と樹脂(ここでは、ゴムまたはエラストマを含むものとする。)とを混合し、ボンド磁石用コンパウンド(以下、単に「コンパウンド」と呼ぶ。)が調製される。このコンパウンドには、潤滑剤やカップリング剤などの添加剤が混合されることもある。

【0006】 このコンパウンドを、例えば圧縮成形、押し出し成形や射出成形によって所望形状に成形し、永久磁石の成形体(「永久磁石体」とも言う。)としてのボンド磁石が得られる。

【0007】 ボンド磁石には磁気特性や耐食性以外に様

々な特性が要求される。しかしボンド磁石成形体をそのまま使用した場合には、必要とされる特性を満たさない。

【0008】例えば、結合剤として樹脂を用いた磁石成形体は、本質的に機械強度が弱く、特にモータ等に使用される圧縮成形されたリング型磁石などの薄肉状の成形体は、割れや欠けを生じ易い。従って、ボンド磁石成形体をそのまま用いると、モータ組み込み時に磁石成形体の破壊などの問題が発生する。

【0009】また、ボンド磁石成形体をそのまま使用すると、ボンド磁石成形体の表面から脱落した磁石粒子が、組み込んだ部品内に飛散し、モータ動作に影響を与えるなど、種々の問題を引き起す。特に、コンピューターなどに使用されるハードディスクドライブ装置(HDD)用の部品(スピンドルモータなど)にボンド磁石成形体をそのまま使用すると、磁石成形体表面から脱落した磁石粒子が磁気的に記録された情報を破壊するなどの致命的な問題を招くことがある。

【0010】また、磁石を接着することによって部品に組み込む場合に、成形体をそのまま用いると、ボンド磁石成形体の樹脂部分(結合剤部分)と磁石粉末部分との両方に対して十分な接着強度を得ることが難しく、使用可能な接着剤の種類が限られてしまうことがある。

【0011】上述の問題の発生を防ぐために、特に、圧縮成形や押出し成形によって作製された結合剤の含有率が少ないとボンド磁石は、磁石成形体の表面を樹脂膜で被覆することが広く行われている(例えば、特開平4-25003号公報)。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、MQ粉に代表される従来の急冷磁石粉末は、優れた磁気特性を有しているものの、希土類元素の含有率が高いため、耐食性が低いという問題がある。

【0013】さらに、従来の急冷磁石粉末は、急冷過程において比較的高い急冷速度を必要とするので、高いロール表面周速度(例えば15m/秒以上)で急冷された薄い急冷合金薄体(厚さ50μm以下、典型的には約20μm~約40μm)を粉碎することによって作製される結果、粒子の形状が扁平であり、その粉末粒子のアスペクト比の大部分は0.3未満である。このように扁平な形状を有している磁石粉末は、コンパウンドの作製過程や成形過程で、粒子が破壊され、新たな表面が露出されるので、耐食性の低下や表面の酸化による磁気特性の低下が起こることもある。

【0014】また、ボンド磁石の磁気特性の磁気特性向上するために、磁石粉末の充填率を高くしようとしても、扁平な形状を有している磁石粉末の充填率を高くすることが困難である。そこで、例えば、従来の急冷磁石粉末の成形性(特に流動性)を改善するために、特開平5-315174号公報は、ガストマイズ法で作製さ

れた球状に近い磁石粉末を用いる方法を提案しているが、ガストマイズ法は上述の液体急冷法に比べ冷却速度が遅いので、従来の組成で充分な磁気特性を発現する磁石粉末を製造することは困難であり、工業的に利用可能な方法とは言い難い。

【0015】さらに、扁平な形状を有している磁石粉末を用いると、圧縮成形における圧力解放時に成形体の密度が減少する、いわゆるスプリングバック現象が起こり、その結果、成形体に空隙が形成されやすい。磁石成形体の表面に空隙が形成されると、樹脂被膜の形成を阻害したり、樹脂被膜形成後の加熱処理(硬化処理)時に空隙内に浸透した樹脂中の溶剤が急激に蒸発したりすることにより、樹脂被膜にピンホールができやすく、十分な耐食性を有するボンド磁石を得ることができない。

【0016】逆に、樹脂被膜にピンホールが形成されることを防止し、十分な耐食性を得るために、厚膜を形成すると、磁石の表面の非磁性層の厚さが増すことになるので、磁石の有効体積が減少したりモータ等の磁気回路における磁気的なギャップが広くなったりして、磁気エネルギーの利用効率の低下を招くことになる。

【0017】また、寸法精度に優れた樹脂被膜を形成する方法として、電着塗装法が知られているが、電着塗装のように水系の処理液を用いる湿式表面処理プロセスにおいては、処理液が空隙へ進入し残存すると、磁石粉末の腐食を引き起すおそれがある。

【0018】これらの観点から、MQ粉に代表される従来の扁平状の粉末を用いたボンド磁石に樹脂被膜を形成し、十分な耐食性を有するボンド磁石を得るためにには、より複雑な処理(例えば空隙を予め埋める(封孔処理))を要することになる。

【0019】一方、近年、ボンド磁石に用いられる磁石粉末として、比較的コストが安いという利点から、鉄基希土類合金(特にFe-R-B系)のナノコンポジット磁石(「交換スプリング磁石」と言われることもある。)粉末が用いられつつある。Fe-R-B系のナノコンポジット磁石は、例えばFe₃BやFe₂₃B₆等の軟磁性相である鉄基硼化物の微結晶と硬磁性相であるR₂Fe₁₄B相の微結晶とが同一金属組織内において均一に分布し、両者が交換相互作用によって磁気的に結合した鉄基合金永久磁石である(例えば、本願出願人による特願平11-362103号および特願2000-371788号参照)。しかしながら、従来のFe-R-B系のナノコンポジット磁石粉末は、希土類元素の含有率が比較的低く、典型的には硬磁性相の体積比率が30%以下である。そのため磁気特性(例えば保磁力H_{c1})が従来の急冷磁石粉末(MQ粉など)に比べ低いので、十分な磁気特性を有するボンド磁石が得られないという問題があり、例えばHDDのモータ等に適用することができなかった。

【0020】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので

あり、その目的は優れた磁気特性を有し、且つ、耐食性などの要求特性に優れた希土類系ボンド磁石を提供するものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明による希土類系ボンド磁石は、希土類合金粉末と結合剤とを含む磁石成形体と、前記磁石成形体の表面に設けられた樹脂被膜を有する希土類系ボンド磁石であって、前記希土類合金粉末は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (T は C_0 および N_i からなる群から選択された 1 種以上の元素、 Q は B および C からなる群から選択された元素であって B をかならず含む少なくとも 1 種の元素、 R は L_a および C_e を実質的に含まない 1 種以上の希土類元素、 M は T_i 、 Z_r 、 および H_f からなる群から選択された金属元素であって、 T_i を必ず含む少なくとも 1 種の金属元素、組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $6 < y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、 および $0 \leq m \leq 0.5$) で表現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が 1.0 nm 以上 2.0 nm 以下、軟磁性相の平均結晶粒径が 1 nm 以上 1.0 nm 以下の範囲内にある組織を有する T_i 含有粉末を含み、前記 T_i 含有粉末は、アスペクト比が 0.3 以上 1.0 以下の範囲内にある粉末粒子を、前記希土類合金粉末の全体の質量に対して 70 質量%以上含むことを特徴とする。

【0022】前記 T_i 含有粉末は、粒径が $5.3 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子を、前記希土類合金粉末の全体の質量に対して 10 質量%以上含むことが好ましい。

【0023】前記 T_i 含有粉末は $6.0 \mu\text{m}$ 以上 $3.00 \mu\text{m}$ 以下の平均厚さの急冷合金を粉碎することによって得られたものであることことが好ましい。

【0024】前記 T_i 含有粉末はストリップキャスト法を用いて作製された急冷合金を粉碎することによって得られたものであることことが好ましい。

【0025】前記磁石成形体は、圧縮成形法を用いて形成されたものであることことが好ましい。

【0026】前記樹脂被膜の膜厚は $5 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0027】前記樹脂被膜が有機溶剤で希釈された塗料を用いて形成されたものであることことが好ましい。

【0028】前記樹脂被膜は電着塗装によって形成されたものであることことが好ましい。

【0029】希土類ボンド磁石は、リング形状を有するものであることことが好ましい。

【0030】本発明のボンド磁石は、モータに好適に用いられる。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明によるボンド磁石は、希土類合金粉末と結合剤とを含む磁石成形体と、磁石成形体の表面に設けられた樹脂被膜とを有し、希土類合金粉末

(以下、「磁粉」と略す。) は、 T_i 含有ナノコンポジット磁粉を含む。この T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、アスペクト比が 0.3 以上 1.0 以下の範囲内にある粉末粒子を、ボンド磁石が含む希土類合金粉末の全体の質量に対して 70 質量%以上含む。

【0032】本発明のボンド磁石が含む T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (T は C_0 および N_i からなる群から選択された 1 種以上の元素、 Q は B および C からなる群から選択された元素であって B をかならず含む少なくとも 1 種の元素、 R は L_a および C_e を実質的に含まない 1 種以上の希土類元素、 M は T_i 、 Z_r 、 および H_f からなる群から選択された金属元素であって、 T_i を必ず含む少なくとも 1 種の金属元素、組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $6 < y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、 および $0 \leq m \leq 0.5$) で表現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が 1.0 nm 以上 2.0 nm 以下、軟磁性相の平均結晶粒径が 1 nm 以上 1.0 nm 以下の範囲内にある組織を有している。 T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、上記組成式における組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、 $1.0 < x < 1.7$ 原子%、 $7 \leq y \leq 9.3$ 原子%、 $0.5 \leq z \leq 6$ 原子%を満足することが好ましく、 $8 \leq y \leq 9.0$ を満足することが更に好ましい。

【0033】 T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、上述のような組成および組織を有しているので、硬磁性相と軟磁性相とが磁気的な交換相互作用によって結合しており、希土類元素の含有率が比較的低いにも拘わらず、従来の急冷磁石粉末と同等またはそれ以上の優れた磁気特性を有し、さらには Fe_3B 相を主相とする従来のナノコンポジット磁石粉末よりも、優れた磁気特性を有する(特に保磁力 H_{c1} が高い)。具体的には、本発明による T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$: 70 kJ/m^3 以上、保磁力 H_{c1} : 700 kA/m 以上、残留磁束密度 B_r : 0.7 T 以上を実現でき、さらには、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$: 90 kJ/m^3 以上、保磁力 H_{c1} : 800 kA/m 以上、残留磁束密度 B_r : 0.8 T 以上を実現できる(例えば、下記の表 3 参照)。

【0034】本発明によるボンド磁石が含む希土類合金粉末の 70 質量%以上が T_i 含有ナノコンポジット磁粉であり、希土類合金粉末中の希土類量含有量が比較的小ないため、得られるボンド磁石成形体の耐食性が本質的に優れる。

【0035】一般に、従来の(R 量が比較的多い)希土類合金粉末は、腐食生成物として R の水酸化物などを生成する。特にこの R の水酸化物は生成時に大きな体積膨張を伴い、且つ、腐食反応が広い範囲に亘って容易に進行する。仮に、樹脂被膜の下で腐食が起こると、腐食生

成物によって樹脂被膜のフクレという致命的な欠陥を生じてしまう。特に樹脂被膜は、金属被膜に比べて本質的に透水性が高いため、被膜中を水分が通過して磁石粉末に到達しやすく、磁石粉末が腐食されやすい。

【0036】本発明のボンド磁石に用いられるT_i含有ナノコンポジット磁粉のR含有量は少ないので、腐食生成物としては、Rの水酸化物よりも、むしろFeの水酸化物またはFeの水和酸化物（いわゆる赤錆）を主に生成する。Feの水酸化物または水和酸化物はRの水酸化物よりも生成時の体積膨張が小さく、且つ、錆の進行が遅い。従って、本発明のボンド磁石においては、何らかの原因で、仮に樹脂被膜の下で錆が発生しても、樹脂被膜のフクレなどの問題の発生が抑制される。

【0037】また、一般に、希土類磁石中の希土類元素は電着塗装など水系溶剤を含む処理液中で容易に溶出する。このため、樹脂被膜の形成が阻害され、樹脂被膜の密着性が低下したり、一旦溶出した希土類元素が樹脂被膜中に取り込まれることによって、耐食性に優れた被膜が形成できないことがある。従って、従来の希土類元素を多く含む希土類合金粉末を用いたボンド磁石成形体に水系溶剤を含む処理液を用いる方法で樹脂被膜を形成すると、十分な耐食性を有するボンド磁石が得られないことがある。また、この処理液中に溶出した希土類元素が処理液中に蓄積すると、良好な被膜が得られなくなるため、処理液の定期的な交換等が必要となる。

【0038】これに対し、本発明のボンド磁石に用いられる希土類合金粉末中に含まれる希土類元素の量は比較的小ないので、処理液中への希土類元素の溶出量が少なく、その結果、樹脂被膜の形成が阻害されたり、密着性が低下するなどの問題の発生が抑制され、十分な耐食性を有するボンド磁石が得られる。さらに、ボンド磁石成形体から処理液中への希土類元素の溶出量が低減されるので、処理液の劣化を抑制することができる。

【0039】さらに、本発明のボンド磁石に用いられるT_i含有ナノコンポジット磁粉は、アスペクト比が0.3以上1.0以下範囲内にある粉末粒子を、ボンド磁石中の希土類合金粉末の全体の質量に対して70質量%以上含むので、充填性に優れ、且つ、圧縮時にスプリングバックが起こることも少ない。従って、空隙の少ない成形体を得ることができる。その結果、成形体の表面にピンホールの少ない樹脂被膜を形成することができ、また、樹脂被膜の厚さを従来よりも小さくしても、十分な耐食性を得ることができる。

【0040】すなわち、本発明によると、例えば樹脂被膜の形成に要する時間を従来よりも短縮し、所望の耐食性を有するボンド磁石を低コストで得られるだけでなく、HDDなどのコンピューター部品や、種々のモータ用の磁石に要求される高い寸法精度や部品の小型化等への要求に応えることができる。さらに、本発明のボンド磁石をモータに使用する場合、樹脂被膜の薄膜化によ

り、ロータ／ステータ間の磁気的なギャップを小さくすることができるので、結果として優れたモータ特性を発揮させることができる。

【0041】また、アスペクト比が0.3以上1.0以下の粉末粒子は成形時にも割れにくく、磁石粉末への表面処理（カッピング剤や潤滑剤による被覆、または化成処理）の効果を最大限に生かすことが可能となる。その結果として、ボンド磁石成形体自身の耐食性を向上することができ、結果として、樹脂被膜の薄膜化に伴う低コスト化、寸法精度の向上、モータ特性の向上を図ることができる。

【0042】本発明のボンド磁石に用いられるT_i含有ナノコンポジット磁粉は、従来の高い特性を有する等方性磁石粉末（例えばMQI社のMQP-B）に比べてB含有量が多いため、アモルファス生成能が高い。さらに磁石合金がT_iを含有することによって、硬磁性相と軟磁性相の微細構造がなるナノコンポジット組織を形成させることができることから、溶湯冷却速度が比較的遅い液体急冷法を用いても高性能の磁石合金を生成することができる。従って、T_i含有ナノコンポジット磁石合金を作製するときの急冷速度の設定の幅が広く、急冷合金を粉碎することによって得られる粉末の形状を等軸的なものから扁平的なものまで任意の形状に作製することができる。すなわち、急冷速度を比較的遅く設定することによって、アスペクト比が0.3以上1.0以下の粉末粒子を含有し高い磁気特性を有する磁粉を容易に得ることができるために、先述した種々の効果を得ることが可能となる。

【0043】具体的には、T_i含有ナノコンポジット磁粉は、後に詳述するように、T_iの働きによって、従来の急冷磁石粉末よりも遅い冷却速度（10²～10⁶℃/秒）で合金溶湯を冷却することによって作製され得るので、ストリップキャスト法を用いて従来よりも厚い板厚を有する合金を作製しても上記の金属組織を得ることができる。例えば、60μm以上300μm以下の厚さの合金を形成し、磁粉の平均粒径が70μmとなるように、例えばピンディスクミルを用いて粉碎することによって、アスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子からなる粉末を容易に得ることができる。また、T_i含有ナノコンポジットの急冷合金は、微細結晶粒によって構成されているため、ランダムな方位に沿って破断しやすく、等軸的な（アスペクト比が1に近い）粉末粒子が生成されやすい。

【0044】また、本発明のボンド磁石に含まれるT_i含有ナノコンポジット磁粉は、その組成および組織の特徴のため、酸化され難いという特徴を有している。T_i含有ナノコンポジット磁粉は、希土類元素Rの含有率が比較的低い上に、R₂Fe₁₄B相を取り囲むように小さな硼化物相が分散しており、さらにT_iは硼素との親和性が高いので硼化物相は他の相よりも多くのT_iを含有

9

している。その結果、 T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、従来の急冷磁石粉末に比べ耐酸化性に優れている。これに対し、従来の急冷磁石粉末は比較的多量の希土類元素Rを含むので酸化されやすい。

【0045】例えば、後述する実施例1で用いた T_i 含有ナノコンポジット磁粉とMQP-B(最大粒径300μm以下)の耐酸化性の違いを図1および表1を参照しながら説明する。

【0046】図1は、それぞれの磁粉を10°C/分の昇温速度で加熱したときの重量増加率を示すグラフである。実施例1で用いた T_i 含有ナノコンポジット磁粉はMQP-Bに比べて耐酸化性に優れるため、酸化による重量増加が非常に少ないことがわかる。

*

磁粉	放置温度 (°C)	$(BH)_{max}$ (kJ/m³)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	O_2 (ppm)
実施例1	23	107.0	0.802	1009.7	200
	300	103.1	0.790	989.3	1000
	350	96.1	0.774	1006.8	2000
MQP-B	23	122.0	0.899	732.6	400
	300	79.3	0.762	686.8	6700
	350	38.2	0.546	635.8	19300

【0049】さらに、本発明のボンド磁石に含まれる T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、その磁気特性に粉末の粒径依存性が小さいという特徴を有している。これは、 T_i 含有ナノコンポジット磁粉が上述したように耐酸化性に優れているため、製造工程における酸化の影響が少ないためである。従来の急冷磁石粉末は比較的多量の希土類元素Rを含むので酸化されやすく、粉末の粒径が小さいほど粉末粒子表面の酸化による磁気特性の低下が顕著となる。例えば、MQP-Bでは、表2に示すように、粒径が75μm以下、特に53μm以下の粉末粒子の磁気特性が低下している。残留磁束密度 B_r についてみると、最も高い値を示している106μm超125μm以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.90T)に対して、53μm以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.79T)は90%未満まで低下している。

【0050】これに対し、 T_i 含有ナノコンポジット磁粉は酸化による磁気特性の低下の割合が低く、磁気特性の粒径依存性が小さい。例えば、 T_i 含有ナノコンポジット磁粉(組成:Nd:9原子%、B:11原子%、 T_i :3原子%、Co:2原子%、残部Fe、最大粒径300μm以下)では、表3に実施例として示すように、磁気特性はほとんど粒径に依存せず、優れた磁気特性を有している。例えば、残留磁束密度 B_r は、最も高い値を示している106μm超125μm以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.845T)に対して、53μm以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (約0.829T)は98%以上の値を有している。なお、磁粉の粒度分布の評価は、JIS8801準拠の標準ふるいを用いて行った。

10

* 【0047】また、表1は、それぞれの磁粉を種々の温度で大気中に1時間放置した後の磁気特性と、酸素含有率の増加量を示している。実施例1で用いた T_i 含有ナノコンポジット磁粉は350°Cで1時間放置しても、酸素含有量の増加は2000ppmと少なく、且つ、最大磁気エネルギー積(BH)_{max}、残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} のいずれもわずかに低下するに過ぎない。これに対し、MQP-Bは、350°Cで1時間放置すると、酸素含有量の増加が19300ppmと非常に多く、且つ、磁気特性は大きく低下している。

【0048】

【表1】

【0051】

【表2】

粒度 (μm)	$(BH)_{max}$ (kJ/m³)	H_{cJ} (kA/m)	B_r (T)
38以下	83.7	744	0.79
38超~53	87.2	752	0.79
53超~75	94.2	739	0.82
75超~106	108.3	748	0.84
106超~125	111.5	754	0.86
125超~150	116.8	741	0.90
150超~180	115.7	750	0.88
180超~212	113.4	763	0.85
212超~250	110.1	755	0.87
250超	112.9	752	0.88

【0052】

【表3】

粒度 (μm)	実施例		
	$(BH)_{max}$ (kJ/m³)	H_{cJ} (kA/m)	B_r (T)
38以下	104.5	854.66	0.830
38超~53	104.77	844.00	0.829
53超~75	107.16	853.39	0.831
75超~106	110.67	859.75	0.837
106超~125	112.64	866.12	0.845
125超~150	111.63	864.21	0.843
150超~180	105.64	896.30	0.820
180超~212	107.61	849.41	0.831
212超~250	99.67	851.16	0.814
250超	88.44	844.64	0.800

40

50

【0053】このようにT_i含有ナノコンポジット磁粉は粒径が53μm以下であっても磁気特性の低下が無いので、希土類合金粉末の充填性（成形性）をさらに向上するために、53μm以下の粉末粒子を混合しても、磁気特性を低下させることがない。希土類合金粉末の充填性をさらに向上させ、かつボンド磁石の磁気特性をより優れたものにするためには、粒径が53μm以下のT_i含有ナノコンポジット磁粉を希土類合金粉末の全体の質量に対して10質量%以上混合することが好ましい。充填性を考慮して希土類合金粉末の粒度分布を適宜調整し、磁石成形体を作製することにより、磁石成形体密度を向上して磁気特性を向上させるとともに、表面に空隙の少ない磁石成形体を作製することができるので、これら本発明の特徴により、樹脂被膜形成時のピンホール発生や、空隙に処理液が残ることによる腐食の問題を低減することが可能となり、薄膜でより高い耐食性を持つ被膜形成が可能となるとともに、仮に、より完全な封孔が要求される場合でも、従来の圧縮成型ボンド磁石よりも簡便な方法を採用することができるため、低コストで所望の機能を有するボンド磁石を得ることが可能となる。

【0054】例えば、樹脂として熱硬化性樹脂を用い、例えば圧縮成形法で成形すると、磁粉の充填率が80%以上のボンド磁石を容易に得ることができる。樹脂として熱可塑性樹脂を用いて、例えば射出成形法で成形することによって、磁粉の充填率が65%以上のボンド磁石を得ることができる。さらに、アスペクト比が0.3以上1.0以下の磁粉を用いることによって、例えば結合剤との混練工程における装置（例えばニーダ）に対する負荷や、混練中に導入される不純物の量を低減できるなどの利点も得られる。

【0055】なお、本発明のボンド磁石が含む希土類合金粉末は、70質量%以上のT_i含有ナノコンポジット磁粉を含めば上述の効果が得られることから、従来の急冷磁石粉末（典型的にはMQ粉）と混合して用いても良い。但し、先述した磁気特性の観点から、従来の急冷磁石粉末としては、粒径が53μm以上のものを従来の急冷磁石粉末全体に対して95%以上とすることが好ましい。

【0056】本発明によるT_i含有ナノコンポジット磁粉を含む磁粉と種々の樹脂とを公知の方法で混合（および/または混練）することによって、ボンド磁石用コンパウンドを得ることができる。樹脂としては、公知の熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を用いることができる。さらに、本発明による磁粉によってコンパウンドの成形性が改善されるので、従来は用いることが難しかった高粘度の樹脂を用いることもできる。さらに、本発明に用いられる磁粉（特にT_i含有ナノコンポジット磁粉のみを用いた場合）は300°C以上の高温でも酸化がおこりにくく（図1参照）、酸化に起因する磁気特性の低下が少ないので、融点または軟化点が高く従来は使用が困難であ

った耐熱性に優れた樹脂（例えば、ポリイミドや液晶ポリマなど、また、種々の樹脂の高分子量グレード品）を用いることができるので、ボンド磁石の特性（耐熱性など）を改善することが出来、ボンド磁石表面に形成する樹脂被膜にも被膜形成時に高い加熱温度を必要とする耐熱樹脂を採用することが可能となる。また、気相成膜法で樹脂被膜を形成する場合も磁石の温度をより高温にできることから、より密着性に優れた被膜形成が可能となる。

【0057】なお、充填性および成形性の観点から、磁粉全体について、最大粒径は500μm以下の粉末を用いることが好ましく、また、粒子のアスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子を全体の80質量%以上含むことがより好ましい。平均粒径は、本発明におけるボンド磁石成形体を圧縮成形で形成する場合は、50μm以上200μm以下が好ましく、100μm以上150μm以下がより好ましい。また、射出成形や押出成形で形成する場合には、10μm以上70μm以下であることが好ましい。

【0058】以下に、本発明のボンド磁石に用いられるT_i含有ナノコンポジットボンド磁石用磁粉およびそれを用いたコンパウンドならびに本発明のボンド磁石をさらに詳細に説明する。

【0059】(1) T_i含有ナノコンポジット磁粉
本発明のボンド磁石用磁粉に含まれるT_i含有ナノコンポジット磁粉は、T_iを含有するFe-R-B系合金の溶湯を冷却し、それによって凝固した急冷合金から形成されている。この急冷凝固合金は、結晶相を含むものであるが、必要に応じて加熱され、更に結晶化が進められる。

【0060】本発明者は、特定範囲の組成を有する鉄基希土類合金へT_iを添加することにより、合金溶湯の冷却過程で生じやすく、優れた磁気特性（特に高い保磁力や減磁曲線の優れた角形性）の発現を阻害する原因となるα-F_e相の析出・成長を抑制し、硬磁気特性を担うR₂F_{e14}B型化合物相の結晶成長を優先的かつ均一に進行させることができることを見出した。

【0061】T_iを添加しなかった場合、Nd₂F_{e14}B相の析出・成長に先だってα-F_e相が析出し、成長しやすい。そのため、急冷合金に対する結晶熟処理が完了した段階では、軟磁性のα-F_e相が粗大化してしまい、優れた磁気特性（特にH_{cJ}）や角形性が得られない。

【0062】これに対し、T_iを添加した場合は、α-F_e相の析出・成長のキネティクス(kinetics)が遅くなり、析出・成長に時間を要するため、α-F_e相の析出・成長が完了する前にNd₂F_{e14}B相の析出・成長が開始すると考えられる。このため、α-F_e相が粗大化する前にNd₂F_{e14}B相が均一に分散した状態に大きく成長する。また、T_iはBに対する親和性が強く、

13

鉄基硼化物の中に濃縮されやすいようである。鉄基硼化物内で T_i と B が強く結合することにより、 T_i 添加は鉄基硼化物を安定化すると考えられる。

【0063】すなわち、本発明のボンド磁石に用いられる T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、 T_i の働きによって鉄基硼化物や α -Fe 相などの軟磁性相が微細化されるとともに、Nd₂Fe₁₄B 相が均一に分散し、しかも Nd₂Fe₁₄B 相の体積比率の高いナノコンポジット組織を得ることができる。その結果、 T_i を添加しない場合に比べて保磁力および磁化（残留磁束密度）が増加し、減磁曲線の角形性が向上するため、得られるボンド磁石の優れた磁気特性に寄与している。

【0064】以下、本発明の T_i 含有ナノコンポジット磁粉をより詳細に説明する。

【0065】本発明のボンド磁石が少なくとも含む T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、好適には、その組成式が (Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z で表現される。ここで、T は Co および Ni からなる群から選択された 1 種以上の元素、Q は B (硼素) および C (炭素) からなる群から選択された元素であって B を必ず含む少なくとも 1 種の元素、R は La および Ce を実質的に含まない 1 種以上の希土類元素、M は Ti、Zr、および Hf からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属元素であり、 T_i を必ず含んでいる。

【0066】組成比率を規定する x、y、z、および m は、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ の関係を満足することが好ましい。

【0067】 T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、希土類元素の組成比率が全体の 10 原子%未満であるにもかかわらず、 T_i の添加によって磁化（残留磁束密度）が T_i を添加しない場合と同等のレベルを維持するか、または増加し、減磁曲線の角形性が向上するという予想外の効果が発揮される。

【0068】 T_i 含有ナノコンポジット磁粉では、軟磁性相のサイズが微細であるため、各構成相が交換相互作用によって結合し、硬磁性の R₂Fe₁₄B 型化合物相以外に鉄基硼化物や α -Fe のような軟磁性相が存在していても、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0069】 T_i 含有ナノコンポジット磁粉は、好適には、R₂Fe₁₄B 型化合物相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を有する鉄基硼化物や α -Fe を含有している。この鉄基硼化物は、例えば、Fe₃B (飽和磁化 1.5 T) や Fe₂₃B₆ (飽和磁化 1.6 T) である。ここで、R₂Fe₁₄B の飽和磁化は R が Nd のとき約 1.6 T であり、 α -Fe の飽和磁化は 2.1 T である。

【0070】通常、B の組成比率 x が 10 原子%を超える、しかも希土類元素 R の組成比率 y が 5 原子%以上 8

原子%以下の範囲にある場合、R₂Fe₂₃B₃ が生成されるが、このような組成範囲にある原料合金を用いる場合であっても、本発明のように T_i を添加することにより、R₂Fe₂₃B₃ 相の代わりに、R₂Fe₁₄B 相、および、Fe₂₃B₆ や Fe₃B などの軟磁性鉄基硼化物相を生成することができる。すなわち、 T_i を添加することにより、R₂Fe₁₄B 相の比率を増加できるとともに、生成した鉄基硼化物相が磁化向上に寄与する。

【0071】本発明者の実験によると、 T_i を添加した場合だけ、V、Cr、Mn、Nb、Mo などの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することが初めてわかった。また、 T_i を添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。

【0072】また、このような T_i 添加効果は、B が 10 原子%を超える場合に顕著に発揮される。以下、図 2 を参照しながら、この点を説明する。

【0073】図 2 は、 T_i が添加されていない Nd-Fe-B 磁石合金の最大磁気エネルギー積 (BH)_{max} と B 量との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは 10 原子%以上 14 原子%以下の Nd を含有する試料のデータを示し、黒いバーは 8 原子%以上 10 原子%未満の Nd を含有する試料のデータを示している。これに対し、図 3 は、 T_i が添加された Nd-Fe-B 磁石合金の最大磁気エネルギー積 (BH)_{max} と B との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは 10 原子%以上 14 原子%以下の Nd を含有する試料のデータを示し、黒いバーは 8 原子%以上 10 原子%未満の Nd を含有する試料のデータを示している。

【0074】図 2 からわかるように、 T_i が添加されていない試料では、Nd の含有量にかかわらず、B が 10 原子%を超えて多くなるにつれ、最大磁気エネルギー積 (BH)_{max} が低下している。さらにこの低下の程度は、Nd の含有量が 8～10 原子%の場合により大きくなる。このような傾向は從来から知られており、Nd₂Fe₁₄B 相を主相とする磁石合金においては、B の量を 10 原子%以下に設定することが好ましいと考えられてきた。例えば、米国特許 4,836,868 号は、B は 5～9.5 原子%の実施例を開示し、更に、B の好ましい範囲として 4 原子%以上 12 原子%未満、より好ましい範囲として 4 原子%以上 10 原子%以下の範囲を教示している。

【0075】これに対して、 T_i が添加された試料では、図 3 からわかるように、B が 10 原子%を超える或る範囲で最大磁気エネルギー積 (BH)_{max} が向上している。この向上は Nd の含有量が 8～10 原子%の場合に特に顕著である。

【0076】このように本発明によれば、B が 10 原子%を超えると磁気特性が劣化するという從来の技術常識からは予期できない効果を T_i 添加によって得ることが

可能になる。その結果、先述した本発明のボンド磁石が有する優れた特徴に寄与する磁粉が得られる。

【0077】次に、本発明のボンド磁石用磁粉が少なくとも含むT_i含有ナノコンポジット磁粉の製造方法を説明する。

【0078】[T_i含有ナノコンポジット磁粉用急冷合金]上記の組成式(F_{e1-m}T_n)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z(x、y、z、およびmは、それぞれ、10 < x ≤ 20原子%、6 < y < 10原子%、0.1 ≤ z ≤ 12原子%、および0 ≤ m ≤ 0.5)で表される鉄基合金の浴湯を不活性雰囲気中で冷却し、それによってR₂Fe₁₄B型化合物相を例えれば全体の60体積%以上含む急冷合金を作製する。急冷合金中のR₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径は例えば80nm以下にすることができる。この急冷合金に対して、必要に応じて熱処理を行なえば、急冷合金中に残存していた非晶質を結晶化させることができる。

【0079】メルトスピニング法やストリップキャスト法などの冷却ロールを用いる実施形態では、上記合金浴湯を圧力1.3kPa以上の雰囲気中で冷却する。それにより、合金浴湯は、冷却ロールとの接触によって急冷されるだけでなく、冷却ロールから離れた後も、雰囲気ガスによる二次冷却効果を受けて適切に冷却される。

【0080】本発明者の実験によれば、急冷時に雰囲気ガスの圧力は、1.3kPa以上でしかも常圧(10.1.3kPa)以下に制御することが好ましく、10kPa以上90kPa以下の範囲にすることが更に好ましい。より好ましい範囲は20kPa以上60kPa以下である。

【0081】上記雰囲気ガス圧力のもとで、ロール表面周速度の好ましい範囲は4m/秒以上50m/秒以下である。ロール表面周速度が4m/秒より遅くなると、急冷合金中に含まれるR₂Fe₁₄B型化合物相の結晶粒が粗大化してしまうことになる。その結果、熱処理によってR₂Fe₁₄B型化合物相は更に大きくなり、磁気特性が劣化する可能性がある。

【0082】実験によると、ロール表面周速度の更に好ましい範囲は5m/秒以上30m/秒以下であり、更に好ましい範囲は5m/秒以上20m/秒以下である。

【0083】なお、本発明のボンド磁石が含むT_i含有ナノコンポジット磁粉の組成は、急冷合金中に粗大なα-Feをほとんど析出させず、微細なR₂Fe₁₄B型化合物相を有する組織、あるいは、微細なR₂Fe₁₄B型化合物相を有する組織とアモルファス相が混在した組織が作製される。これにより、熱処理後に鉄基硼化物相などの軟磁性相が硬磁性相の間(粒界)に微細に分散した状態または薄く広がった状態で存在する高性能のナノコンポジット磁石を得ることができる。なお、本明細書における「アモルファス相」とは、原子配列が完全に無秩序化した部分によってのみ構成される相だけではなく、

結晶化の前駆体や微結晶(サイズ:数nm以下)、または原子クラスタを部分的に含んでいる相をも含むものとする。具体的には、X線回折や透過電子顕微鏡観察によって結晶構造を明確に同定できない相を広く「アモルファス相」と称することにする。

【0084】従来、本発明のボンド磁石が含むT_i含有ナノコンポジット磁粉の組成に類似する組成(但しT_iを含まない)を有する合金浴湯を冷却してR₂Fe₁₄B型化合物相を60体積%以上含むような急冷合金を作製しようとすると、α-Feが多く析出した合金組織が得られるため、その後の結晶化熱処理でα-Feが粗大化してしまうという問題があった。α-Feなどの軟磁性相が粗大化すると、磁気特性が大きく劣化し、到底実用に耐えるボンド磁石は得られない。

【0085】特に本発明のボンド磁石が含むT_i含有ナノコンポジット磁粉の組成のようにBの含有量が比較的多い場合、合金浴湯が持つ高いアモルファス生成能のため、合金浴湯の冷却速度を遅くしても、結晶相は生成されにくかった。そのため、合金浴湯の冷却速度を充分に低下させてR₂Fe₁₄B型化合物相の体積比率が60%を超えるような急冷凝固合金を作製しようとすると、従来技術ではR₂Fe₁₄B型化合物相以外にα-Feまたはその前駆体が多く析出してしまい、その後の結晶化熱処理により、α-Fe相の粗大化が進行し、磁気特性が大きく劣化してしまった。

【0086】以上のことから、従来、ナノコンポジット磁石磁粉用原料合金の保磁力を増大させるには、合金浴湯の冷却速度を高め、急冷凝固合金の大部分がアモルファス相によって占められるような状態にした後、そのアモルファス相から結晶化熱処理により均一に微細化された組織を形成することが好ましいとの常識が存在していた。これは、微細な結晶相が分散した合金組織を持つナノコンポジットを得るには、制御しやすい熱処理工程でアモルファス相から結晶化を行なうべきと考えられていたからである。

【0087】このため、アモルファス生成能に優れたLaを原料合金に添加し、その原料合金の浴湯を急冷することによってアモルファス相を主相とする急冷凝固合金を作製した後、結晶化熱処理でNd₂Fe₁₄B相および

40 α-Fe相の両方を析出・成長させ、いずれの相も数十nm程度の微細なものとする技術が報告されている(W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRactory METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF α-Fe/R₂Fe₁₄B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No.5, INTE RMAG. 99, Kyongju, Korea pp.3265-3267, 1999)。

なお、この論文は、T_iなどの高融点金属元素の微量添加(2原子%)が磁気特性を向上させることと、希土類元素であるNdの組成比率を9.5原子%よりも11.0原子%に増加させることができることがNd₂Fe₁₄B相およびα-Fe相の両方を微細化する上で好ましいことを教示し

ている。上記高融点金属の添加は、硼化物 ($R_2Fe_{23}B_3$ や Fe_3B) の生成を抑制し、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相および $\alpha-Fe$ 相の 2 相のみからなる磁石粉末用原料合金を作製するために行なわれている。

【0088】これに対し、本発明のボンド磁石が含む Ti 含有ナノコンポジット磁粉では、添加 Ti の働きにより、急冷凝固工程で $\alpha-Fe$ 相の析出を抑えることができる。更には、結晶化熱処理工程において鉄基硼化物等の軟磁性相を生成させ、かつその粗大化を抑制することにより優れた磁気特性を有する磁粉を得ることができる。

【0089】すなわち、希土類元素量が比較的少ない（例えば 9 原子%以下）原料合金を用いながら、磁化（残留磁束密度）および保磁力が高く、減磁曲線の角形性にも優れた磁石粉末を製造することができる。

【0090】前述のように、本発明による Ti 含有ナノコンポジット磁粉用原料合金の保磁力の増加は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を冷却工程で優先的に析出・成長させ、それによって $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率を増加させながら、しかも軟磁性相の粗大化を抑制したことによって実現する。また、磁化の増加は、 Ti の働きにより、急冷凝固合金中に存在する B リッチな非磁性アモルファス相から強磁性鉄基硼化物などの硼化物相を生成することで、結晶化熱処理後の強磁性相の体積比率を増加させたために得られたものと考えられる。

【0091】上述のようにして得られた原料合金に対しては、必要に応じて、結晶化熱処理を行ない、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相、硼化物相、および $\alpha-Fe$ 相を含む 3 種類以上の結晶相を含有する組織を形成することが好ましい。この組織中、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は 10 nm 以上 200 nm 以下、硼化物相および $\alpha-Fe$ 相の平均結晶粒径は 1 nm 以上 100 nm 以下となるように熱処理温度および時間を調節する。 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は通常 30 nm 以上となるが、条件によっては 50 nm 以上になる。硼化物相や $\alpha-Fe$ 相などの軟磁性相の平均結晶粒径は 30 nm 以下となることが多く、典型的には数 nm の大きさにしかならない。

【0092】ナノコンポジット磁粉用原料合金における最終的な $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は $\alpha-Fe$ 相の平均結晶粒径よりも大きい。図 4 は、この原料合金の金属組織を模式的に示している。図 4 からわかるように、相対的に大きな $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の間に微細な軟磁性相が分散して存在している。このように $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径が比較的大きくなつても、軟磁性相の結晶成長は抑制されており、平均結晶粒径が充分に小さいため、各構成相が交換相互作用によって磁気的に結合し、その結果、軟磁性相の磁化方向が硬磁性相によって拘束されるので、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0093】上述の製造方法において硼化物が生成されやすい理由は、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相が大半を占める凝固合金を作製すると、急冷合金中に存在するアモルファス相がどうしても B を過剰に含むこととなるため、この B が結晶化熱処理で他の元素と結合して析出・成長しやすくなるためであると考えられる。しかし、この B と他の元素の結合により、磁化の低い化合物が生成されると、合金全体として磁化が低下してしまう。

【0094】本発明者の実験によれば、 Ti を添加した場合だけ、 V 、 Cr 、 Mn 、 Nb 、 Mo などの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することがわかった。また、M（特に Ti ）を添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。これらのことから、磁化の低い硼化物の生成を抑制する上で Ti が特に重要な働きをしていると考えられる。特に、本発明の Ti 含有ナノコンポジット磁粉作製で用いる原料合金の組成範囲のうち、B および Ti が比較的少ない場合は、熱処理によって強磁性を有する鉄基硼化物相が析出しやすい。この場合、非磁性のアモルファス相中に含まれる B が鉄基硼化物中に取り込まれる結果、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率が減少し、強磁性の結晶相が増加するため、残留磁束密度 B_r が向上すると考えられる。

【0095】以下、図 5 を参照しながら、この点をより詳細に説明する。

【0096】図 5 は、 Ti を添加した場合、および、 Ti に代えて Nb などを添加した場合における急冷凝固合金の結晶化過程における微細組織の変化を模式的に示す図である。 Ti を添加した場合は、 $\alpha-Fe$ が析出する温度よりも高い温度領域においても各構成相の粒成長が抑制されており、優れた硬磁気特性が維持される。これに対し、 Nb 、 V 、 Cr などの金属元素を添加した場合は、 $\alpha-Fe$ が析出するような比較的高い温度領域で各構成相の粒成長が著しく進行し、各構成相間に働く交換相互作用が弱まってしまう結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

【0097】まず、 Nb 、 Mo 、 W を添加した場合を説明する。この場合、 $\alpha-Fe$ が析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行なえば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能である。しかし、このような温度で熱処理を行なった合金では、 $R_2Fe_{14}B$ 型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジットの構成は形成されていないため、高い磁化が期待できない。また、更に高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相中から $\alpha-Fe$ 相が析出する。この $\alpha-Fe$ 相は、 Ti を添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、各構成相間の交換結合が弱くなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

19

【0098】一方、 T_i を添加した場合は、熱処理により、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相、鉄基硼化物相、 $\alpha-Fe$ 相、およびアモルファス相を含むナノコンポジット構造が得られ、各構成相が均一に微細化する。また、 T_i を添加した場合は、 $\alpha-Fe$ 相の成長が抑制される。

【0099】 V や C_r を添加した場合は、これらの添加金属が Fe に固溶し、 Fe と反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。また、 V や C_r を添加した場合、熱処理に伴う粒成長が充分に抑制されず、減磁曲線の角形性が劣化する。

【0100】このように T_i を添加した場合のみ、 $\alpha-Fe$ 相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基硼化物を形成することが可能になる。更に、 T_i は、液体急冷時に Fe 初晶（後に $\alpha-Fe$ に変態する $\gamma-Fe$ ）の析出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素として B や C とともに重要な働きをするため、合金浴湯を急冷する際の冷却速度を $10^2\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒} \sim 10^5\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ 程度の比較的低い値にしても、 $\alpha-Fe$ を大きく析出させることなく、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって極めて重要である。

【0101】合金浴湯を急冷して原料合金を得る方法として、ノズルやオリフィスによる浴湯の流量制御を行なわずに浴湯をタンディッシュから直接に冷却ロール上に注ぐストリップキャスト法は生産性が高く、製造コストの低い方法である。 $R-Fe-B$ 系希土類合金の浴湯をストリップキャスト法によっても達成可能な冷却速度範囲でアモルファス化するには、通常、 B を10原子%以上添加する必要がある。従来の技術において B を多く添加した場合は、急冷合金に対して結晶化熱処理を行った後、非磁性のアモルファス相の他、粗大な $\alpha-Fe$ 相や軟磁性相である $Nd_2Fe_{23}B_3$ 相が析出するため、均質な微細結晶組織が得られない。その結果、強磁性相の体積比率が低下し、磁化の低下および $Nd_2Fe_{14}B$ 相の存在比率の低下により、保磁力の大幅な低下を招來する。しかしながら、本発明のように T_i を添加すると、上述したように $\alpha-Fe$ 相の粗大化が抑制されるなどの現象が起り、予想外に磁化が向上する。

【0102】なお、急冷合金がアモルファス相を多く含む場合よりも、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を多く含む状態にある方が、最終的な磁気特性は高いものが得やすい。急冷合金中に占める $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率は、全体の半分以上、具体的には60体積%以上になることが好ましい。この60体積%という値は、メスバウアーフィルタ法で測定されたものである。

【0103】次に、本発明における T_i 含有ナノコンポジット磁粉用合金の製造についてロール法の一種であるメルトスピニング法、ストリップキャスト法を用いた実

20

施形態をさらに具体的に説明する。

【0104】〈液体急冷装置〉本実施形態では、例えば、図6に示す急冷装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやすい希土類元素 R や Fe を含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素 R と比較的反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

【0105】図6の装置は、真空または不活性ガス雰囲気を保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図6(a)は全体構成図であり、図6(b)は、一部の拡大図である。

【0106】図6(a)に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の浴湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置(不図示)を有している。

【0107】急冷室2は、出湯ノズル5から出た浴湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

【0108】この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのため、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を30kPa～常圧(大気圧)の範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

【0109】溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して浴湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。浴湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0110】貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の浴湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば0.5～2.0mmである。浴湯21の粘性が大きい場合、浴湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、本実施形態では急冷室2を溶解室1よりも低い圧力状態に保持するため、溶解室1と急冷室2との間に圧力差が形成され、浴湯21の出湯がスムーズに実行される。

【0111】冷却ロール7は、熱伝導度の点からA1合金、銅合金、炭素鋼、真鍮、W、Mo、青銅から形成され得る。ただし、機械的強度および経済性の観点から、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを

21

作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール7の直径は例えば300~500mmである。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0112】図6に示す装置によれば、例えば合計10kgの原料合金を10~20分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した急冷合金は、例えば、厚さ:10~300μm、幅:2mm~3mmの合金薄帯(合金リボン)22となる。

【0113】このとき、合金薄帯の厚さが60μm以上300μm以下となるように調整し、次に、必要に応じて、熱処理によって急冷凝固合金を結晶化させた後、この合金を粉碎することによって粉末粒子全体のアスペクト比(短軸方向サイズ/長軸方向サイズ)が0.3以上1.0以下の粒子を70質量%以上含み、さらに粒径が53μm以下の粒子を10質量%以上含む粉末を得ることができる。このように合金薄帯の厚さを調整し、それを粉碎することによって、例えば、粉末中のほとんどについて、アスペクト比を0.3以上1.0以下とすることが可能である。なお、本願明細書における粒径は、JIS8801の標準ふるいによって分別されたものとする。

【0114】<液体急冷法>まず、前述の組成式で表現される原料合金の溶湯21を作製し、図6の溶解室1の貯湯容器4に貯える。次に、この溶湯21は出湯ノズル5から減圧Ar雾囲気中の水冷ロール7上に出湯され、冷却ロール7との接触によって急冷され、凝固する。急冷凝固方法としては、冷却速度を高精度に制御できる方法を用いる必要がある。

【0115】本実施形態の場合、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ ℃/秒とすることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ ℃/秒とすることが更に好ましい。

【0116】合金の溶湯21が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、過冷却液体状態になる。その後、過冷却状態の合金は冷却ロール7から離れ、不活性雾囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雾囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。本実施形態では、雾囲気ガスの圧力を30kPa~常圧の範囲内に設定しているため、雾囲気ガスによる抜熱効果が強まり、合金中にNd₂Fe₁₄B型化合物を均一微細に析出・成長させることができる。なお、適切な量のTiなどの元素Mを原料合金中に添加していない場合には、上述したような冷却過程を経た急冷合金中には、α-Feが優先的に析出・成長するため、最終的な磁気特性が劣化してしまうことになる。

22

【0117】本実施形態では、ロール表面速度を10m/秒以上30m/秒以下の範囲内に調節し、かつ、雾囲気ガスによる二次冷却効果を高めるために雾囲気ガス圧力を30kPa以上にすることによって、平均結晶粒径80nm以下の微細なR₂Fe₁₄B型化合物相を60体積%以上含む急冷合金を作製している。

【0118】なお、本発明によるTi含有ナノコンポジット磁粉を作製するための液体急冷法としては、例示したノズルやオリフィスによって冷却ロールの表面に供給する合金溶湯の流量を制御するメルトスピニング法に限られず、ノズルやオリフィスを用いないストリップキャスト法等の種々の方法を用いることが出来る。また、単ロール法以外に、2つの冷却ロールを用いる双ロール法を用いてもよい。

【0119】上記急冷法の中でも、ストリップキャスト法の冷却速度は比較的低く、 $10^2 \sim 10^5$ ℃/秒である。本実施形態では、適切な量のTiを合金に添加することにより、ストリップキャスト法による場合でもFe初晶を含まない組織が大半を占める急冷合金を形成することができる。ストリップキャスト法は、工程費用が他の液体急冷法の半分程度以下であるため、メルトスピニング法に比べて大量の急冷合金を作製する場合に有効であり、量産化に適した技術である。原料合金に対して元素Mを添加しない場合や、元素Tiの代わりにCr、V、Mn、Mo、Ta、および/またはWを添加した場合には、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を形成しても、Fe初晶を多く含む金属組織が生成するため、所望の金属組織を形成することができない。

【0120】また、メルトスピニング法やストリップキャスト法においてロール表面周速度を調整することによって、合金の厚さを制御することができる。ロール表面周速度を調整することによって、厚さが60μm以上300μm以下の範囲の合金を形成すると、この合金は、上記の微細な組織から構成されているため、粉碎工程によって種々の方位に破断しやすい。その結果、等軸的な形状の(アスペクト比が1に近い)粉末粒子が得られやすい。すなわち、一定の方位に沿って平たく伸びた粉末粒子が得られるのではなく、等軸的な形状、すなわち球形に近い形状の粉末粒子が形成される。

【0121】これに対して、ロール表面周速度を速くして合金の厚さを60μmより薄くすると、従来の急冷磁石のように、合金の金属組織がロール接触面に垂直な方位に揃う傾向がある。そのため、その方位に沿って破断しやすくなり、粉碎によって得られた粉末粒子は、合金の表面に平行な方向に沿って平たく伸びた形状となりやすく、アスペクト比が0.3未満の粉末粒子が生成されやすい。

【0122】図7(a)は、本実施形態による磁石粉末の製造方法の粉碎工程における合金10と、粉碎工程50後の粉末粒子11を模式的に示している。一方、図7

(b) は、従来の急冷磁石粉末の製造方法の粉碎工程前における合金薄帯12と、粉碎工程後の粉末粒子13を模式的に示している。

【0123】図7(a)に示されるように、本実施形態の場合は、粉碎前の合金10が結晶粒径の小さな等軸晶によって構成されているため、ランダムな方位に沿って破断しやすく、等軸的な粉末粒子11が生成されやすい。これに対し、従来の急冷合金の場合は、図7(b)に示されるように、合金薄帯12の表面に対してほぼ垂直な方向に破断しやすいため、粒子13の形状は扁平なものとなる。

【0124】このように、ロール表面周速度を制御し、合金薄帯の厚さを調整することによって、アスペクト比が0.3以上、好ましくは0.4以上1.0以下の粉末を得ることができる。

【0125】<熱処理>本実施形態では、前記急冷合金の熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を0.08°C/秒～20°C/秒として、550°C以上850°C以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本実施形態によれば、熱処理の開始時点で既に微細なNd₂Fe₁₄B型結晶相が全体の60体積%以上存在しているため、α-Fe相や他の結晶相の粗大化が抑制され、Nd₂Fe₁₄B型結晶相以外の各構成相(軟磁性相)が均一に微細化される。

【0126】なお、熱処理温度が550°Cを下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が充分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が850°Cを超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度Brが低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は550°C以上850°C以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は570°C以上820°C以下である。

【0127】本実施形態では、雰囲気ガスによる二次冷却効果のため、急冷合金中に充分な量のNd₂Fe₁₄B型化合物相が均一かつ微細に析出している。このため、急冷合金に対して敢えて結晶化熱処理を行なわない場合でも、急冷凝固合金 자체が充分な磁気特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理はに必須の工程ではないが、これを行なうことが磁気特性向上のためには好ましい。なお、従来に比較して低い温度の熱処理でも充分に磁気特性を向上させることが可能である。

【0128】熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、不活性ガス雰囲気が好ましい。0.1kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0129】なお、原料合金に炭素を添加すると、磁粉の耐酸化性がさらに向上する。充分な量のCを添加している場合は、急冷合金に対する熱処理を大気雰囲気下で

行なっても良い。

【0130】熱処理前の急冷合金中には、R₂Fe₁₄B型化合物相およびアモルファス相以外に、Fe₃B相、Fe₂₃B₆、およびR₂Fe₂₃B₃相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、本発明におけるTi添加の効果により、熱処理によって、R₂Fe₂₃B₃相は消失し、R₂Fe₁₄B相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物(例えばFe₂₃B₆)やα-Feを結晶成長させることができる。

【0131】本発明の場合、最終的にα-Feのような軟磁性相が存在していても、Tiの効果によってその粒成長が抑制されて、組織が微細化されている。その結果、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

【0132】熱処理後におけるR₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径は、単磁区結晶粒径である300nm以下となる必要があり、10nm以上200nm以下、更には20nm以上150nm以下であることが好ましく、20nm以上100nm以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相やα-Fe相の平均結晶粒径が100nmを超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、(BH)_{max}が低下してしまう。これらの平均結晶粒径が1nmを下回ると、高い保磁力が得られなくなる。以上のことから、硼化物相やα-Fe相などの軟磁性相の平均結晶粒径は1nm以上100nm以下、好ましくは50nm以下であることが好ましく、30nm以下であることが更に好ましい。

【0133】なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粗粉碎しておいてもよい。熱処理後、得られた合金粗粉末(または薄帯)を粉碎し、磁粉を作製することによって、ボンド磁石用磁粉を製造することができる。

【0134】<粉碎工程の説明>本発明のボンド磁石には、最大粒径が500μm以下、特に300μm以下の希土類合金粉末が用いられる。平均粒径は圧縮成形に用いる場合50μmから200μmの範囲にあることが好ましく、100μmから150μmの範囲にあるのがより好ましい。

【0135】特にTi含有ナノコンポジット磁粉のアスペクト比については、コンパウンドに含まれる全ての粉末粒子のアスペクト比が0.3以上1.0以下にあることが好ましいが、磁粉全体の70%以上がアスペクト比0.3以上1.0以下とすることで本願発明のボンド磁石への効果が得られる。さらにMQ粉など粉末粒子のアスペクト比が0.3未満の粉末粒子と混合して用いることもできる。

【0136】上述のようなアスペクト比を有するTi含有ナノコンポジット磁粉は、例えば図8に示すようなビンディスクミル装置などを用いて、厚さが60μm以上

25

300 μm以下の合金薄帯を粉碎することによって作製することができる。図8は、本実施形態に使用するピンミル装置の一例を示す断面図である。このピンミル装置40はピンディスクミルであり、片面に複数のピン41が配列されたディスク（円盤）42aおよび42bを2枚対向させ、互いのピン41が衝突しないように配置されている。少なくとも一方の円盤42aおよび／または42bが高速で回転する。図8の例では、円盤42aが軸43の周りを回転する。回転する側の円盤42aの正面図を図9に示す。図9の円盤42a上では、ピン41が複数の同心円を描くように配列されている。固定されている円盤42bでも、ピン41は同心円を描くように配列されている。

【0137】ピンディスクミルによって粉碎されるべき被粉碎物は、投入口44から2枚の円盤が対向している隙間の空間内に送り込まれ、回転する円盤42a上のピン41および停止している円盤42b上のピン41に衝突し、その衝撃によって粉碎されることになる。粉碎によって生成された粉末は矢印Aの方向に飛ばされ、最終的には1箇所に集められる。

【0138】本実施形態のピンミル装置40において、ピン41を支持する円盤42aおよび42bはステンレス鋼などから形成されているが、ピン41は炭素鋼、セラミックスおよびタンクステンカーバイド（WC）焼結体等の超硬合金材料から形成されている。超硬合金材料としては、WC焼結体以外にも、TiC、MoC、NbC、TaC、Cr₃C₂等を好適に用いることができる。これらの超硬合金は、IVa、Va、およびVIa族に属する金属の炭化物粉末をFe、Co、Ni、Mo、Cu、Pb、もしくはSnまたはこれらの合金を用いて結合した焼結体である。

【0139】例えば、上記ピンミル装置を用いて平均粒径が100 μm以下となるような条件で粉碎を実行すれば、粒子のアスペクト比が0.3以上1.0以下の粉末を得ることができる。また、例えば粒径が53 μm以下の粉末粒子は、これらを分級すればよい。

【0140】原料合金を細かく粉碎するほど、アスペクト比は1.0に近づく傾向にある。アスペクト比が1.0に近いものほど充填性を改善する効果が高く、アスペクト比が0.5以上1.0以下であることがさらに好ましく、0.6以上1.0以下であることがさらに好ましい。

【0141】本実施形態で好適に用いられるピンミル装置は、ディスク上にピンが配列されたピンディスクミルに限定されず、例えば、円筒上にピンが配列された装置であってもよい。ピンミル装置を用いると、正規分布に近い粒度分布を有する粉末を得ることができ、平均粒径の調整が容易で、且つ、量産性に優れるという利点がある。

【0142】【組成の限定理由】本発明のボンド磁石に

26

用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、組成式 $(Fe_{1-x}T_a)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ で表される（TはC_oおよびN_iからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBをかならず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはT_i、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ ）で表される組成を有する。

【0143】Qは、その全量がB（硼素）から構成されるか、または、BおよびC（炭素）の組み合わせから構成される。Qの総量に対するCの原子比率割合は0.25以下であることが好ましい。

【0144】Qの組成比率xが10原子%以下になると、急冷時の冷却速度が 10^2 ℃/秒～ 10^5 ℃/秒程度と比較的低い場合、R₂Fe₁₄B型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが困難にな

り、その後に熱処理を施しても700kA/m未満のBrしか得られない。そのため、メルトスピニング法やストリップキャスト法でロール周速度を比較的遅くしてアスペクト比が0.3～1.0でかつ優れた磁気特性を有する磁粉を作製することが困難になる。さらに、液体急冷法の中でも工程費用が比較的安いストリップキャスト法を採用できなくなり、磁粉の価格が上昇してしまうことになる。一方、Qの組成比率xが20原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有するα-Feの存在比率が減少するため、残留磁束密度Brが低下してしまう。以上のことから、Qの組成比率xは10原子%を超え、20原子%以下となるように設定することが好ましい。より好ましい組成比率xの範囲は10原子%以上17原子%以下である。さらに、鉄基硼化物相を効率よく析出させBrを向上させることが可能したことから、xの範囲を10原子%以上14原子%以下にすることがさらに好ましい。

【0145】Rは、希土類元素（Yを含む）の群から選択された1種以上の元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、LaおよびCeを実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量のLaやCe（0.5原子%以下）が不可避的に混入する不純物として存在する場合は、磁気特性上、問題ない。したがって、0.5原子%以下のLaやCeを含有する場合は、LaやCeを実質的に含まないといえる。

【0146】Rは、より具体的には、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび／またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の6原子%未満になると、保磁力の発現

に必要な $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相が充分に析出せず、 $700kA/m$ 以上の保磁力 H_{c1} を得ることができなくなる。また、R の組成比率 y が 10 原子 % 以上になると、強磁性を有する鉄基硼化物や α -Fe の存在量が低下する。と同時に、磁粉の耐食性や耐酸化性が低下し、本発明のボンド磁石の効果が得られにくくなる。故に、希土類元素 R の組成比率 y は 6 原子 % 以上 10 原子 % 未満の範囲、例えば、6 原子 % 以上 9.5 原子 % 以下に調節することが好ましい。より好ましい R の範囲は 7 原子 % 以上 9.3 原子 % 以下であり、さらに好ましい R の範囲は 8 原子 % 以上 9.0 原子 % 以下である。

【0147】添加金属元素 M は、Ti を必須としており、更に Zr および／または Hf を含んでいても良い。Ti は、前述した効果を得るためにには必須の元素であり、保磁力 H_{c1} および残留磁束密度 B_r の向上および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積 (BH)_{max} を向上させる。

【0148】金属元素 M の組成比率 z が全体の 0.5 原子 % 未満になると、Ti 添加の効果が充分に発現しない。一方、金属元素 M の組成比率 z が全体の 1.2 原子 % を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増すため、残留磁束密度 B_r の低下を招来しやすい。以上のことから、金属元素 M の組成比率 z は 0.5 原子 % 以上 1.2 原子 % 以下の範囲とすることが好ましい。より好ましい z の範囲の下限は 1.0 原子 % であり、より好ましい z の範囲の上限は 8.0 原子 % である。更に好ましい z の範囲の上限は 6.0 原子 % である。

【0149】また、Q の組成比率 x が高いほど、Q (例えば B) を含むアモルファス相が形成されやすいので、金属元素 M の組成比率 z を高くすることが好ましい。これにより磁化の高い軟磁性鉄基硼化物を析出させたり、生成した鉄基硼化物の粒成長が抑制できる。具体的には、 $z/x \geq 0.1$ を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、 $z/x \geq 0.15$ を満足させることがより好ましい。

【0150】なお、Ti は特に好ましい働きをするため、金属元素 M は Ti を必ず含む。この場合、金属元素 M 全体に対する Ti の割合 (原子比率) は、70 % 以上であることが好ましく、90 % 以上であることが更に好ましい。

【0151】Fe は、上述の元素の含有残余を占めるが、Fe の一部を Co および Ni の一種または二種の遷移金属元素 (T) で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Fe に対する T の置換量が 50 % (すなわち、m が 0.5) を超えると、0.7 T 以上の高い残留磁束密度 B_r が得られない。このため、置換量は 0 % 以上 50 % 以下 (すなわち、 $0 \leq m \leq 0.5$) の範囲に限定することが好ましい。なお、Fe の一部を Co で置

換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、 $R_2Fe_{14}B$ 相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。Co による Fe 置換量の好ましい範囲は 0.5 % 以上 40 % 以下である。また、Al、Si、Cu、Ga、Ag、Pt、Au、Pb、V、Cr、Mn、Nb、Mo、W を少量含んでいても磁気特性を劣化させるものではないが、2 原子 % 以下の含有量とすることが好ましい。

【0152】(2) 磁石成形体の製造方法の説明

10 上述のようにして得られた磁粉は、樹脂等の結合剤と混合され、ボンド磁石用コンパウンドが製造される。典型的には、ニーダ等を用いて混練される。

【0153】磁粉の耐食性の向上などのために、磁粉の表面に予め化成処理等の公知の表面処理を施しても良い。さらに、磁粉の耐食性や樹脂との濡れ性、コンパウンドの成形性をさらに改善するために、シラン系、チタネート系、アルミニート系、ジルコネート系などの各種カップリング剤、コロイダルシリカなどセラミックス超微粒子、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウムなどの潤滑剤を使用してもよく、熱安定剤、難燃剤、可塑剤などを更に使用してもよい。

【0154】磁石用コンパウンドは種々の成形方法で種々の用途に用いられるので、用途に応じて、樹脂の種類および磁粉の配合比率が適宜決められる。樹脂としては、例えエポキシ樹脂、フェノール樹脂やメラミン樹脂などの熱硬化性樹脂や、ポリアミド (ナイロン 6.6、ナイロン 6、ナイロン 12 等) や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリフェニレンサルファイドなどの熱可塑性樹脂や、ゴムやエラストマ、さらには、これらの変性体、共重合体、混合物などを用いることができる。

【0155】さらに、本発明のボンド磁石に用いられる磁粉によってコンパウンドの充填性および／または成形性が改善されるので、従来は用いることが難しかった高粘度の樹脂を用いることもできる。さらに、磁粉は酸化されにくいので、融点または軟化点が高く従来は使用できなかった樹脂 (例え、ポリイミドや液晶ポリマなど、また、種々の樹脂の高分子量グレード品) を用いることができる。ボンド磁石の特性 (耐熱性など) を改善することが出来る。また、熱硬化性樹脂を用いる場合においても、従来よりも高い温度で硬化する樹脂を用いたり、硬化温度を高く設定することによってボンド磁石の機械強度を向上させることができる。

【0156】成形方法としては、圧縮成形、圧延成形、カレンダー成形、押出し成形および射出成形を例示することができる。これらの成形方法のうち、圧縮成形、圧延成形および押出し成形では、比較的単純な形状の成形体しか成形できないが、成形時にあまり高い流動性が要求されないので、磁石粉末の充填率を高くできる。本発明による磁粉を用いることによって、従来よりも高

29

い（例えば80体積%を超える）充填率を実現することができ、最大で90体積%程度まで充填することができる。但し、充填率が高すぎると磁粉同士を十分に結合するための樹脂が不足し、ボンド磁石の機械的な強度の低下や、使用時の磁粉の脱落が生じる恐れがあるので、磁粉充填率は、85体積%以下が好ましい。また、圧縮成形においては本発明による磁粉を用いることによって、成形体表面に形成される空隙（ポイド）の量を減少でき、表面に形成する樹脂被膜への悪影響を抑制できるという利点が得られる。これらの成形方法には、適宜、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、ゴム等が用いられる。

【0157】〔ボンド磁石の樹脂被膜〕本発明のボンド磁石が有する樹脂被膜の形成には、公知の樹脂材料を広く用いることができる。例えば、乾性油、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ビニル樹脂、フッ素系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリレート樹脂、パリレン樹脂およびそれらの変性体や共重合物、混合物などを利用することができるが、ボンド磁石に要求される性能、コストなどの観点からエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、およびその変性体（例えばエポキシ変性フェノール）、それらを含む共重合物、混合物が特に望ましい。

【0158】本発明のボンド磁石は、磁石成形体の耐食性が優れているため、被膜の膜厚は従来のボンド磁石の被膜より薄くても同等以上の耐食性が得られる。HDD用磁石やモータ用磁石などでは、近年高い寸法精度や磁石の小型化の要請があり、またコストダウンの観点から、樹脂被膜の膜厚は1μm～50μm、好ましくは5μm～30μmが望ましい。また、本発明のボンド磁石をモータに使用する際には、ローターとステーターのギヤップに面する部分の膜厚を25μm以下にすることで、モータ特性を向上させることが可能となる。

【0159】また、樹脂被膜中には耐食性の向上や被膜硬度の向上など、種々の目的を満たすために、金属やセラミックスなどの無機物粒子やPTFE（テフロン（登録商標））などの有機物粒子などを分散させてよい。

【0160】また、磁石成形体の表面に形成される被膜は、単層でもよいし、多層でもよい。また、めっき被膜などとの積層であってもよい。

【0161】スプレー塗装やディップ塗装などで得られた被膜はでは角部の膜厚が小さくなり場合によってはそこを起点に腐食が発生する可能性が生じる。これを防止するため、必要に応じてバレル研磨などで磁石の角部を除去することが望ましい。

【0162】さらに、本発明の磁石粉末を利用することで、空隙のすくない磁石成形体を形成することができるが、処理液残りなどのトラブルを完全に防止するために

30

は種々の封孔処理を施すことが望ましい。封孔処理方法としては、樹脂含浸法、特開平5-302176号公報などに記載のバレルペインティング法、特開2001-11504公報記載の方法など、またその他種々の乾式、湿式の方法による微粒子の埋め込み等が挙げられる。

【0163】また、ボンド磁石表面の金属部における密着性にすぐれた被膜を形成したり、ボンド磁石の耐食性をさらに向上させるために、樹脂塗装の前にクロメート処理やリン酸処理、リン酸亜鉛処理など、種々の表面調整を行うことがより望ましい。

【0164】本発明の樹脂被膜を形成するための方法としては、スプレー塗装、電着塗装、ディップ塗装、静電塗装、気相成膜法、ロールコートなど種々の方法を採用することができる。が、得られる被膜の膜厚均一性からスプレー塗装、電着塗装を採用することが望ましく、特にリング形状のボンド磁石に対して効果が大きい。また、スプレー塗装、電着塗装が困難な、大きさ10mm以下の小型磁石においてはディップ塗装を採用することが望ましい。

【0165】本発明の樹脂被膜形成方法としてスプレー塗装を採用する場合、塗膜となる樹脂を水、もしくは有機溶剤に投入して溶液もしくはエマルジョンとした塗料を圧縮空気などの気流を用いて分散霧化してボンド磁石成形体表面に被膜を形成するか、前記塗料に直接高圧をかけて被膜を形成する。

【0166】塗装効率を向上させるためには、スプレーノズルとボンド磁石組成物の間に電位差を与え、スプレーノズルから噴射された塗料を帯電させて磁石表面に効率よく到達させ、被膜を形成させることが望ましい。

【0167】塗料に用いる有機溶剤としては、樹脂成分を溶解もしくは均一分散させることができる溶剤であれば特段限定されず、樹脂の種類によって適宜選定される。具体的にはヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミルなどのエステル、メタノール、エタノール、n-プロパン、イソプロパノール、n-ブタノール、n-ペントノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサン、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルアルコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルアルコールアセテートなどのエ

31

一テルアルコールのエステル化合物、2-ニトロプロパン、N、N-ジメチルホルムアミドなどを使用することができますが、溶剤の蒸発を迅速かつ十分に行い、塗料の液だれによる寸法精度の低下や加熱処理時のピンホールの発生を抑制するため、20℃において、1mmHg以上の蒸気圧を有する溶剤を採用することが望ましく、トルエン、キシレンなどの炭化水素、メチルエチルケトンなどのケトンを用いることがより望ましい。

【0168】塗料の粘度は安定した成膜を行うために、100cP以下が望ましい。

【0169】また、塗料には必要に応じてそれぞれの樹脂に対応した種々の硬化剤を含有させてもよい。また、目的とする特性の塗料を製造したり、塗膜形成を安定に行ったり、得られる被膜の性能を向上するために、界面活性剤、増粘剤、カップリング剤、レオロジー調整剤、表面調整剤、硬化触媒、消泡剤、可塑剤、防錆剤、顔料などの種々の添加剤を添加してもかまわない。

【0170】熱硬化樹脂を用いる場合、磁石表面への被膜形成後、加熱処理を行って被膜を硬化し、緻密化させることが望ましい。加熱条件は形成する樹脂によって適宜設定されるが、特にHDD用に用いられるボンド磁石に置いてはモータ回転時の温度上昇でボンド磁石からガスが発生しないように、80℃以上の温度で加熱処理を行うことが望ましく、減圧雰囲気下で加熱処理を行うことがより望ましい。また、被膜硬化とアウトガス防止の熱処理を別々に行ってもよい。

【0171】本発明の樹脂被膜形成方法として電着塗装を採用する場合、磁石成形体を陽極にするアニオン型電着塗装と磁石成形体を陰極にするカチオン型電着塗装があるが、カチオン型電着塗装は被膜自身の耐食性に優れることに加え、pHを比較的高く設定でき、処理時の磁石の腐食を抑制できるため、特に望ましい。

【0172】また、環境上の配慮から鉛およびその化合物を含有しない処理液を用いて被膜を得ることが望ましい。

【0173】アニオン型電着塗装を採用する場合の樹脂としては、乾性油、ポリエステル、ポリブタジエン、エポキシエステル、ポリアクリル酸エステルなどを骨格にしたポリカルボン酸樹脂などが採用できる。実際の使用に際しては、該樹脂を有機アミンや、水酸化カリウムなどで中和し、水溶液もしくはエマルジョンの形で水溶化したもの用いることが望ましい。

【0174】カチオン型電着塗装を採用する場合の樹脂としては、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂などを骨格にしたポリアミノ樹脂を用いることができるが、被膜自身が優れた耐食性を有していることから、エポキシ系樹脂を骨格としたポリアミノ樹脂を採用することが望ましい。実際の使用に際しては、該樹脂を低級有機酸で中和し、水溶液もしくはエマルジョンの形で水溶化したもの用いることが望ましい。

32

【0175】さらに被膜の耐食性を向上させるために、上記樹脂中に酸化亜鉛などの防錆用顔料やベンゾトリアルゴールなどを含有させても良い。

【0176】電着塗装においては、電極跡が磁石表面に残る場合がある。電極跡の耐食性付与や磁石粉末の脱落を防止するために、電極跡に樹脂を塗布することが望ましい。

【0177】このように電着塗装を採用することによって、耐食性に優れた被膜を形成することができ、薄膜で良好な耐食性が得られる。また、被膜のつき回り性に優れ、リング磁石の内面などにも確実に被膜を形成することができる。さらに、電解めっきで生じるドッグボーンや、ディップ塗装などで生じるエッジ部の薄膜化を回避するために施される磁石成形体角部の除去量を減らすまたはなくすことができるため、磁石特性の観点からも有利である。

【0178】本発明の樹脂被膜形成方法としてディップ塗装を採用する場合、塗膜となる樹脂を水、もしくは有機溶剤に投入して溶液もしくはエマルジョンとした塗料を收容した処理層に、ボンド磁石成形体を浸漬し、引き上げることによって形成する。

【0179】得られる被膜の膜厚を均一化するには、エアーブローや遠心力を用いて、溶剤が蒸発する前に、磁石成形体上に形成された余分な塗料を除去することが望ましい。

【0180】塗料に用いる有機溶剤としては、樹脂成分を溶解もしくは均一分散させることができる溶剤であれば特段限定されず、樹脂の種類によって適宜選定される。具体的には先述したスプレー塗装の塗料に用いる溶剤と同様のものが採用できる。

【0181】塗料の粘度は安定した成膜を行うために、20cP以下が望ましい。

【0182】また、塗料には目的とする特性の塗料を製造したり、塗膜形成を安定に行ったり、得られる被膜の性能を向上するために、界面活性剤、増粘剤、カップリング剤、レオロジー調整剤、表面調整剤、硬化触媒、消泡剤、可塑剤、防錆剤、顔料などの種々の添加剤を添加してもかまわない。

【0183】熱硬化性樹脂を用いる場合、磁石表面への被膜形成後、加熱処理を行って被膜を硬化させることが望ましい。加熱条件は形成する樹脂によって適宜設定されるが、特にHDD用に用いられるボンド磁石においてはモータ回転時の温度上昇でボンド磁石からガスが発生しないように、80℃以上の温度で加熱処理を行うことが望ましく、減圧雰囲気下で加熱処理を行うことがより望ましい。

【0184】本発明の樹脂被膜形成方法として静電塗装を採用する場合、塗膜となる樹脂を粒子状にして個々の粒子を帯電させた粉体塗料を用い、粉体塗料をスプレーで噴射したり、種々の手段で発生させた気流を用いて粉

体塗料の流れを形成したりして、粉体塗料と逆の電荷を持たせた磁石表面に効率よく被着させ、その後加熱処理によって、被膜を形成する。

【0185】本方法は有機溶剤を用いないため、環境への影響を低減した被膜形成プロセスである。

【0186】塗料として用いる樹脂粒子は形成する被膜の膜厚にもよるが、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより望ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに望ましい。

【0187】磁石表面への粉体塗料を被着させた後に行う加熱処理の条件は形成する樹脂によって適宜設定されるが、 80°C 以上の温度で加熱処理を行うことが望ましい。

【0188】本発明の樹脂被膜形成方法として気相成膜法を採用する場合、減圧下で有機分子蒸発して、磁石表面に被着させ被着と同時に／または被着後の加熱処理やプラズマ処理によって重合反応を進行させる、プラズマ重合法や気相重合法、蒸着重合法などの種々の方法を採用することができる。

【0189】プラズマ重合法の一例としては、メタクリレートモノマー（アクリル酸メタクリレートなど）や炭化水素モノマー（メタン、エチレン、アセチレンなど）などのガス、もしくはこれらと水素、不活性ガスとの混合ガスを用いて、真空槽内でプラズマを発生させることで、ボンド磁石の表面に重合膜を形成する。

【0190】気相重合法の一例としては、真空中でパラキシリレン二量体や塩素化パラキシリレン二量体を熱分解してパラキシリレンまたは塩素化パラキシリレンのラジカルを形成し、前記ラジカルをボンド磁石表面で重合させ、パリレン被膜等の保護被膜を形成する。

【0191】蒸着重合法の一例としては、芳香族カルボン酸二無水物（ピロメリット酸二無水物など）と芳香族ジアミン（ジアミノジフェニルエーテル）の2種類の原料モノマーを加熱蒸発させ、ボンド磁石表面に被着させ、必要に応じて熱処理をすることによって、ポリイミド被膜などの重合被膜を形成する。

【0192】これらの方はつき回り性に優れ、例えばリング磁石の内面にも均一に被膜を形成することができ、寸法精度に優れたボンド磁石を形成することが可能である。

【0193】以下、本発明の実施例を示す。

【0194】（実施例1）

<磁石粉末の作製> Nd : 8.9原子%、B : 12.6原子%、T_i : 3.0原子%、C : 1.4原子%、Nb : 1.0原子%、残部Feの合金組成になるように配合した原料5kgを坩堝内に投入した後、50kPaに保持したAr雰囲気中にて高周波誘導加熱により合金浴湯を得た。

【0195】坩堝を傾転することによって、この合金浴湯をシートを介して、ロール表面周速度14m/秒にて回転する純銅製の冷却ロール（直径250mm）上に

直接供給し、合金浴湯を急冷した。なお、ロールに浴湯を供給する際には、シート上で浴湯を2条に分流し、その際の浴湯の供給速度は坩堝の傾転角を調整することにより、1条あたり $1.3\text{ kg}/\text{分}$ に調整した。

【0196】得られた急冷合金について、鋳片100個の厚みをマイクロメータで測定した結果、急冷合金の平均厚さは $8.5\text{ }\mu\text{m}$ でその標準偏差 σ は $1.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られた急冷合金を $850\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、長さ約500mmの均熱帯を有するフープベルト炉を用い、Ar流気下、ベルト送り速度100mm/分にて 780°C に保持した炉内へ粉末を $20\text{ g}/\text{分}$ の供給速度で投入することによって熱処理を施し、磁粉を得た。

【0197】得られた磁粉の結晶構造を粉末X線回折法を用いて解析した結果、本磁粉がNd₂Fe₁₄B相とFe₂₃B₆相および α -Fe相から構成されるTi含有ナノコンポジット磁粉であることを確認した。

【0198】次いで、得られた磁粉を図8および図9を参照しながら上述したように、ピンディスクミルを用いて粉碎し、表4のような粒度分布を持つ磁粉を得た。なお、粒度分布は、粉末50gをJIS8801の標準ふるいを用いて分級し、それぞれの粒度の粉末質量から求めた。

【0199】

【表4】

粒度	質量%
$38\text{ }\mu\text{m}$ 以下	10.40
$38\text{ }\mu\text{m}$ 超 $53\text{ }\mu\text{m}$ 以下	22.74
$53\text{ }\mu\text{m}$ 超 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下	27.47
$75\text{ }\mu\text{m}$ 超 $106\text{ }\mu\text{m}$ 以下	30.17
$106\text{ }\mu\text{m}$ 超 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以下	8.39
$125\text{ }\mu\text{m}$ 超 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下	0.55
$150\text{ }\mu\text{m}$ 超	0.28

【0200】得られた磁粉粒子100個について、そのアスペクト比を走査型電子顕微鏡によって求めた結果、全てアスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子であった。

【0201】<ボンド磁石の作製>上記磁粉にエポキシ樹脂2重量%を加え、混合・混練した後、潤滑剤としてステアリン酸カルシウムを0.1重量%加え、ボンド磁石用コンパウンドを得た。

【0202】上記ボンド磁石用コンパウンドを980MPaの圧力にて圧縮成形し、外径22mm、内径20mm、高さ3mmの形状を有する成形体を得た。この成形体を大気中で 150°C で1時間硬化し、ボンド磁石を得た。

【0203】<樹脂塗装>得られたボンド磁石を網の上にのせ、エポキシ樹脂塗料（溶剤：トルエン）を用いて片面ずつスプレー塗装した後、 150°C で2時間加熱処理を行うことによってボンド磁石表面にエポキシ樹脂被膜を形成した。得られた被膜の膜厚を磁石の断面の光学

顕微鏡観察によって測定したところ、外周側 $20\mu\text{m}$ 、内周側 $15\mu\text{m}$ であった。

【0204】<評価>得られたボンド磁石について、被膜中のピンホールの評価、ならびに耐食性を評価した結果を表5に示す。なお、ピンホールの評価は20個の磁石について光学顕微鏡を用いて観察し、ピンホールの存在する磁石数を調査した。また、耐食性の評価は20個の磁石についてプレッシャークッカーテスト($125^\circ\text{C} \times 100\% \text{RH} \times 2$ 気圧)を行い、24時間後の外観を拡大鏡で観察し、発錆、被膜のフクレなどの異常のない磁石数を評価した。

【0205】評価の結果、実施例1のボンド磁石は、樹脂被膜中にピンホールが無く、耐食性に優れていることがわかった。また、実施例1のボンド磁石の磁気特性をBHトレーサーで測定した結果、 $B_r = 0.65\text{T}$ 、 $H_c = 995\text{kA/m}$ 、 $(BH)_{max} = 65\text{kJ/m}^3$ と優れた値を示した。

【0206】(比較例1)実施例1で用いた磁石粉末の代わりに市販のMQP-B(MQI社製)粉をJIS8801の標準ふるいを用いて分級し、実施例1の磁石粉末と同じ粒度分布となるように各粒度の粉末を混合して用いた。

【0207】磁粉粒子100個について、そのアスペクト比を走査型電子顕微鏡によって求めた結果、アスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子は約55%であった。

【0208】上記磁石粉末を用いて実施例1と同様の方法でボンド磁石を作製し、実施例1と同様の方法でボンド磁石表面にエポキシ樹脂被膜を形成した。

【0209】<評価>得られた磁石について実施例1と同様の方法で被膜中のピンホールの評価ならびに耐食性を評価した結果を表5に示す。

【0210】

【表5】

	ピンホール評価合格	耐食性評価合格
実施例1	20/20	20/20
比較例1	15/20	13/20

【0211】(実施例2)

<磁石粉末の作製>Nd:8.2原子%、B:10.5原子%、Ti:2.0原子%、C:0.5原子%、Nb:0.7原子%、残部Feの合金組成になるように配合した原料5kgを坩堝内に投入した後、50kPaに保持したAr雰囲気中にて高周波誘導加熱により合金溶湯を得た。

【0212】坩堝を傾転することによって、この合金溶湯をシートを介して、ロール表面周速度15m/秒にて回転する純銅製の冷却ロール(直径250mm)上に直接供給し、合金溶湯を急冷した。なお、ロールに溶湯を供給する際には、シート上で溶湯を2条に分流し、

その際の溶湯の供給速度は坩堝の傾転角を調整することにより、1条あたり1.3kg/分に調整した。

【0213】得られた急冷合金について、鉄片100個の厚みをマイクロメータで測定した結果、急冷合金の平均厚さは $70\mu\text{m}$ でその標準偏差 σ は $13\mu\text{m}$ であった。得られた急冷合金を $850\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、長さ約500mm均熱帯を有するフープベルト炉を用い、Ar流気下、ベルト送り速度100mm/分にて 680°C に保持した炉内へ粉末を20g/分の供給速度で投入することによって熱処理を施し、磁粉を得た。

【0214】得られた磁粉の結晶構造を粉末X線回折法を用いて解析した結果、本磁粉が $\text{Ne}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と Fe_{23}B_6 相および $\alpha-\text{Fe}$ 相から構成されるTi含有ナノコンポジット磁粉であることを確認した。

【0215】次いで、得られた磁粉を図8および図9を参照しながら上述したように、ピンディスクミルを用いて粉碎し、表6のような粒度分布を持つ磁粉を得た。なお、粒度分布は、粉末50gをJIS8801の標準ふるいを用いて分級し、それぞれの粒度の粉末質量から求めた。

【0216】

【表6】

粒度	質量%
$38\mu\text{m}$ 以下	8.16
$38\mu\text{m}$ 超 $53\mu\text{m}$ 以下	4.73
$53\mu\text{m}$ 超 $75\mu\text{m}$ 以下	10.17
$75\mu\text{m}$ 超 $106\mu\text{m}$ 以下	19.55
$106\mu\text{m}$ 超 $125\mu\text{m}$ 以下	9.84
$125\mu\text{m}$ 超 $150\mu\text{m}$ 以下	7.86
$150\mu\text{m}$ 超 $180\mu\text{m}$ 以下	9.63
$180\mu\text{m}$ 超 $212\mu\text{m}$ 以下	11.08
$212\mu\text{m}$ 超 $250\mu\text{m}$ 以下	8.67
$250\mu\text{m}$ 超 $300\mu\text{m}$ 以下	5.88
$300\mu\text{m}$ 超 $350\mu\text{m}$ 以下	2.88
$350\mu\text{m}$ 超 $425\mu\text{m}$ 以下	1.12
$425\mu\text{m}$ 超 $500\mu\text{m}$ 以下	0.30
$500\mu\text{m}$ 超	0.09

【0217】得られた磁粉粒子100個について、そのアスペクト比を走査型電子顕微鏡によって求めた結果、アスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子は約80%であった。

【0218】<ボンド磁石の作製>上記の磁粉にエポキシ樹脂2重量%を加え、混合・混練した後、潤滑剤としてステアリン酸カルシウムを0.1重量%加え、ボンド磁石用コンパウンドを得た。上記ボンド磁石用コンパウンドを980MPaの圧力にて圧縮成形し、外径22mm、内径20mm、高さ3mmの形状を有する成形体を得た。この成形体を大気中で 150°C で1時間硬化し、ボンド磁石を得た。

【0219】<樹脂塗装>得られたボンド磁石を塗料と

してエレクロン（関西ペイント製）を用いて電圧140Vの条件下で電着塗装をした後、170℃で2時間加熱処理を行うことによってボンド磁石表面にエポキシ樹脂被膜を形成した。得られた被膜の膜厚を磁石の断面の光学顕微鏡観察によって測定したところ、外周側18μm、内周側15μmであった。

【0220】<評価>得られた磁石について、被膜中のピンホールの評価ならびに耐食性を評価した結果を表6に示す。なお、ピンホールの評価は20個の磁石について光学顕微鏡を用いて観察し、ピンホールの存在する磁石数を調査した。また、耐食性の評価は20個の磁石についてプレッシャークッカーテスト（125℃×100%RH×2気圧）を行い、72時間後の外観を拡大鏡で観察し、発錆、被膜のフクレなどの異常のない磁石数を評価した。

【0221】評価の結果、実施例2のボンド磁石は、樹脂被膜中にピンホールが無く、耐食性に優れていることがわかった。また、実施例2のボンド磁石の磁気特性をBHトレーサーで測定した結果、 $B_r = 0.67\text{ T}$ 、 $H_{ci} = 990\text{ kA/m}$ 、 $(B H)_{max} = 6.8\text{ kJ/m}^3$ と優れた値を示した。

【0222】（比較例2）実施例2で用いた磁石粉末の代わりに市販のMQP-B（MQI社製）粉をJIS8801の標準ふるいを用いて分級し、実施例2の磁石粉末と同じ粒度分布となるように各粒度の粉末を混合して用いた。

【0223】磁粉粒子100個について、そのアスペクト比を走査型電子顕微鏡によって求めた結果、アスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子は約30%であった。

【0224】実施例2と同様の方法でボンド磁石を作製した後、実施例2と同様の方法で電着塗装によりエポキシ樹脂被膜を形成した。

【0225】<評価>得られた磁石について実施例2と同様の方法で被膜中のピンホールの評価ならびに耐食性を評価した結果を表7に示す。

【0226】

【表7】

	ピンホール評価合格	耐食性評価合格
実施例2	20/20	20/20
比較例2	18/20	13/20

【0227】

【発明の効果】本発明による希土類系ボンド磁石は、希土類元素の含有率が比較的少ないにも関わらず優れた磁気特性（高い保磁力と高い残留磁束密度）を有するTi含有ナノコンポジット磁粉を希土類合金粉末の全体の70質量%以上含むので、磁気特性に優れるとともに耐食性にも優れる。さらに、Ti含有ナノコンポジット磁粉のアスペクト比が0.3以上1.0以下であるので、高充

填で、空隙の少ないボンド磁石成形体が得られる。

【0228】このボンド磁石成形体に樹脂被膜を形成すると、被膜のピンホールの発生や空隙への処理液残りによる腐食が抑制された磁石が得られる。さらに、従来よりも薄い樹脂被膜を形成しても、従来と同等以上の耐食性、表面清浄性、機械強度、寸法精度、接着剤との接着性を得ることができる。さらに、ボンド磁石のコストを低減することも出来る。さらに、樹脂被膜を薄くすることによって、磁気回路における磁気ギャップを小さく出来るので、磁気エネルギーの利用効率を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁粉について、大気中の加熱による重量増加率を示すグラフである。

【図2】Tiが添加されていないNd-Fe-Bナノコンポジット磁石の最大磁気エネルギー積（BH）_{max}と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10～14原子%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8～10原子%のNdを含有する試料のデータを示している。

【図3】Tiが添加されたNd-Fe-Bナノコンポジット磁石の最大磁気エネルギー積（BH）_{max}と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10～14原子%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8～10原子%のNdを含有する試料のデータを示している。

【図4】本発明で用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉におけるR₂Fe₁₄B型化合物相と（Fe、Ti）-B相を示す模式図である。

【図5】Tiを添加した場合、および、Tiに代えてNbなどを添加した場合における急冷凝固合金の結晶化過程における微細組織の変化を模式的に示す図である。

【図6】（a）は、本発明のボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉を作製するための急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、（b）は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

【図7】（a）は、本発明に関する粉碎前の合金および粉碎後の粉末粒子を模式的に示す斜視図であり、（b）は、従来技術に関する粉碎前の合金および粉碎後の粉末粒子を模式的に示す斜視図である。

【図8】本発明のボンド磁石に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉の作製に用いられるピンミル装置の構成を示す図である。

【図9】図8に示したピンミル装置のピン配列を示す図である。

【符号の説明】

- 1b、2b、8b、および9b 雰囲気ガス供給口
- 1a、2a、8a、および9a ガス排気口

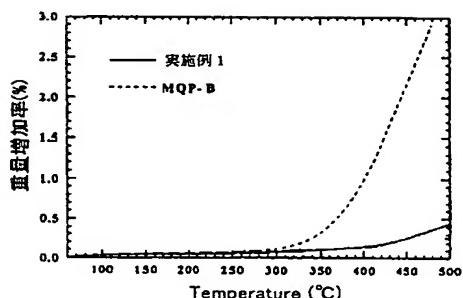
39

40

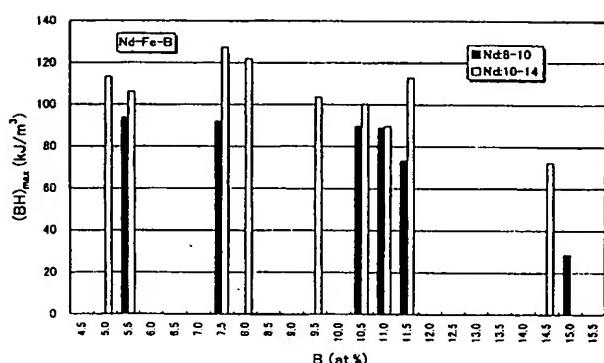
- 1 溶解室
2 急冷室
3 溶解炉
4 貯湯容器
5 出湯ノズル

- 6 ロート
7 回転冷却ロール
21 溶湯
22 合金

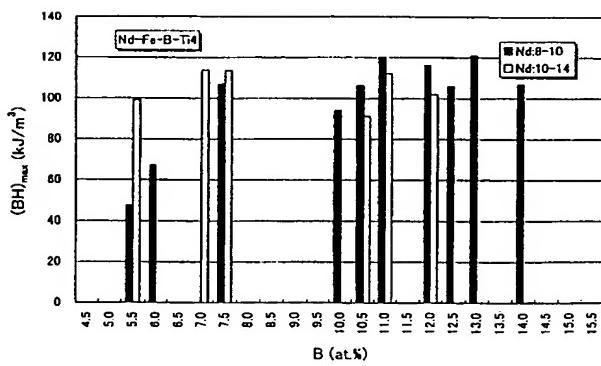
【図1】



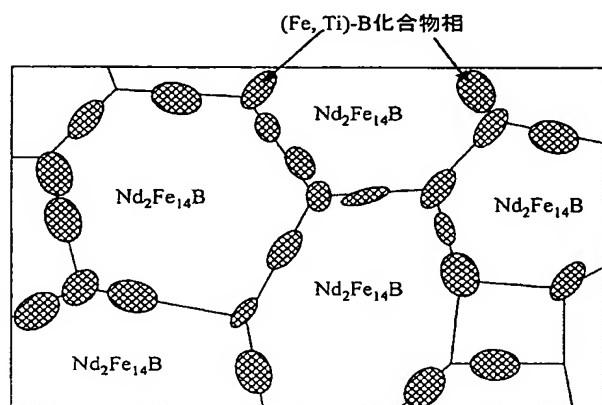
【図2】



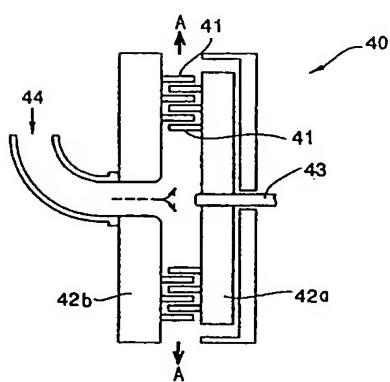
【図3】



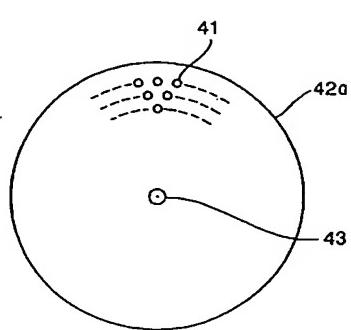
【図4】



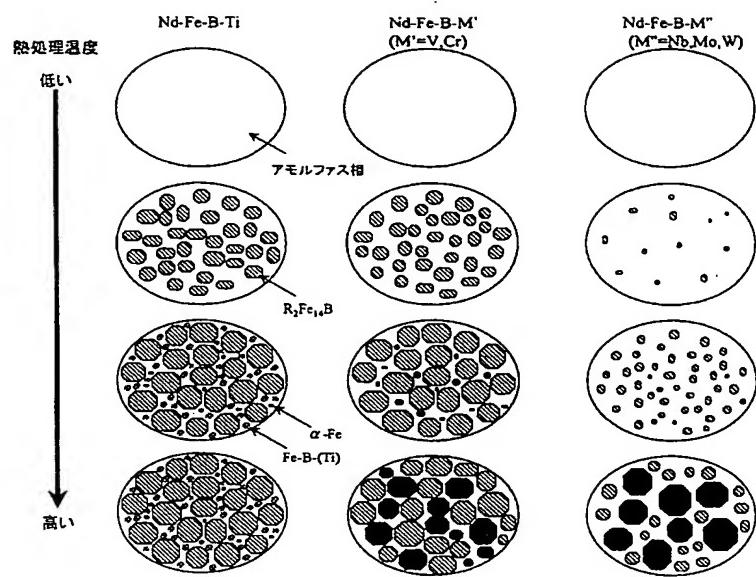
【図8】



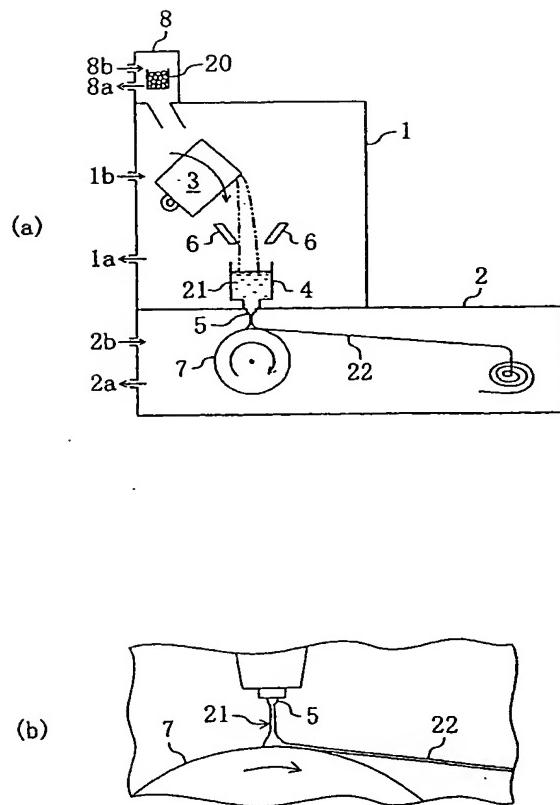
【図9】



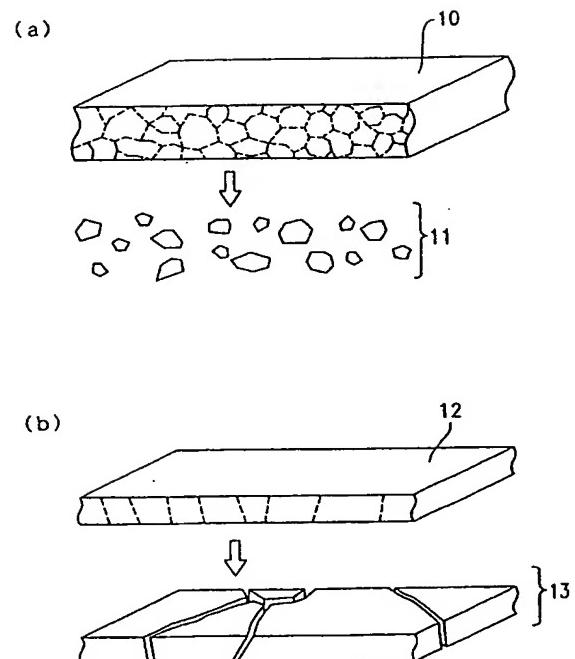
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
H O 1 F 1/06
41/02

F I テーマーク (参考)
H O 1 F 1/04 H
1/06 A

(72) 発明者 広沢 哲
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
住友特殊金属株式会社山崎製作所内

F ターム (参考) 4K018 BA18 BB01 BB04 BB06 BD01
FA25 GA02 HA04 KA46 KA58
SE040 AA04 BB00 BC05 CA01 HB17
NN01 NN05
SE062 CD05 CG07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**